Aus der
Poliklinik und Klinik für Zahn-, Mund- und Kieferkrankheiten
(Direktor: Professor Dr.med. Dr.med.dent. Ewald H a r n d t)
und dem
Universitäts-Strahleninstitut/ -Klinik
im Städt. Krankenhaus Westend
(Direktor: Professor Dr.med. Heinz O e s e r)
der Freien Universität Berlin

Untersuchungen durch Neutronenaktivierung über den diffundierten Elementgehalt von Zähnen mit Amalgamfüllungen

Inaugural - Dissertation
zur
Erlangung der zahnmedizinischen Doktorwürde
an der
Medizinischen Fakultät der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Zahnarzt Werner M o c k e
aus Dresden

1966

Aus der
Poliklinik und Klinik für Zahn-, Mund- und Kieferkrankheiten
(Direktor: Professor Dr.med. Dr.med.dent. Ewald H a r n d t)
und dem
Universitäts-Strahleninstitut/ -Klinik
im Städt. Krankenhaus Westend
(Direktor: Professor Dr.med. Heinz O e s e r)
der Freien Universität Berlin

Untersuchungen durch Neutronenaktivierung über den diffundierten Elementgehalt von Zähnen mit Amalgamfüllungen

Inaugural - Dissertation
zur
Erlangung der zahnmedizinischen Doktorwürde
an der
Medizinischen Fakultät der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Zahnarzt Werner M o c k e
aus Dresden

Dekan: Professor Dr.med. Wilhelm M a s s h o f f

Referent: Priv.-Doz. Dr.med.dent. Karl E i c h n e r

Korreferent: Professor Dr.med. Heinz O e s e r

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN -

Gedruckt mit Genehmigung der Medizinischen Fakultät
der Freien Universität Berlin

Promoviert am: 27.6.1966

Meinen Eltern
in Dankbarkeit gewidmet

Inhaltsverzeichnis

		Seite
I.	Einleitung	3
	a) Literaturübersicht	3 - 7
	b) Problemstellung	7
	c) Zusammensetzung der Amalgame	7 - 8
II.	Methodik	9 - 31
	a) Prinzip der Neutronenaktivierung	9 - 15
	b) Prinzip der γ-Spektralanalyse	15 - 19
	c) Messanordnung und Beschreibung der Einrichtungen	20 - 22
	d) 1. Vorversuche	22 - 27
	e) Entkalkung der Zähne	28
	f) 2. Vorversuche	29 - 31
III.	Versuchsserie	32 - 39
	a) Zahnzusammenstellung	32 - 33
	b) Bestrahlungsbedingungen	33
	c) Besprechung der Spektren	34 - 36
	1. Amalgamfüllungen	34 - 35
	2. Zähne	35 - 36
	d) Numerische Betrachtungen	36 - 39
	1. Amalgamfüllungen	36 - 37
	2. Zähne	37 - 39
IV.	Autoradiographische Darstellungen	40 - 41
	a) Methode	40
	b) Bilder	40 - 41
V.	Diskussion der Ergebnisse	42 - 45
VI.	Zusammenfassung	46 - 47
VII.	Literaturverzeichnis	48 - 51
VIII.	Anhang von 2 Tabellen und 13 spektrographischen Darstellungen	52 - 66

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546527_0065

I.

Einleitung

Einer der Nachteile der Amalgame ist neben Expansions- und Kontraktionserscheinungen die Verfärbung der Amalgamfüllung an ihrer Oberfläche, sowie die farbliche Veränderung der die Füllung umgebenden Zahnhartsubstanzen.

So wurde die Frage aufgeworfen, warum die Amalgamfüllung den Zahn grau-schwarz verfärbt. Kommt es zu dieser Verfärbung aufgrund eines passiven Hineinstopfens des Amalgams in die Tubuli beim Kondensieren, oder liegt eine Salzbildung (z.B. Sulfide) durch das Berühren der Füllung mit der Zahnlymphe vitaler Zähne einerseits und dem Speichel andererseits vor, oder können Diffusionsvorgänge als Ursache der Verfärbung angesehen werden.

Um diese Frage zu klären, musste eine Untersuchungsmethode herangezogen werden, die es gestattet, exakte quantitative Aussagen über die Einlagerungen von Amalgambestandteilen in die Zahnhartsubstanz zu machen.

Zu den herkömmlichen Messmethoden (chemische und physikalische) ist heute ein weit empfindlicheres Verfahren gekommen, die Messung von Strahlen. Dadurch ist es möglich, kleine, meist unwägbare Mengen nachzuweisen.

a) Literaturübersicht

Auch im zahnmedizinischen Bereich haben bereits einige Untersuchungen mit Hilfe radioaktiver Stoffe stattgefunden.

So hat z.B. R o e d e r (7) 1947 Versuche mit Phosphor-32 durchgeführt, die der Klärung der Vitalität des Zahnschmel-

zes dienen sollten.

Auch W a n n e m a c h e r (14) versuchte 1949 über das biologische Verhalten des Zahnschmelzes mit Hilfe von Isotopen Aufschluss zu gewinnen.

Untersuchungen zur Intoxikationsgefahr durch Amalgamfüllungen - insbesondere durch das Quecksilber - wurden im Tierexperiment von B ö n i n g - K e i b e l (2) 1961 mit Quecksilber-2o3 vorgenommen und es konnte eine "nicht toxische Konzentration" von Quecksilber im Amalgam bestätigt werden.

Auch hier an der Universitäts-Zahnklinik in Zusammenhang mit dem Universitäts-Strahleninstitut unter Verwendung der Einrichtungen des Reaktors des Hahn-Meitner-Institut Berlin Wannsee (BER) wurden Untersuchungen über die Anwendung von Radio-Nukliden in der Zahnmedizin angestellt. W a n d e l t und K o e p p e (12) führten 1964 in vivo-Untersuchungen über die Diffusion von Arsen am vitalen Zahn durch; in Zusammenhang damit erfolgten auch Aktivierungsanalysen auf chromatographischer Grundlage.

Weitere Untersuchungen von W a n d e l t und K o e p p e (13) befassten sich mit dem Gehalt von Spurenelementen im Zahnzement, ebenfalls mit der Methode der Aktivierungsanalyse.

Über den Elementgehalt amalgamgefüllter Zähne in der Zahnhartsubstanz liegen bereits durch andere Messmethoden gewonnene Ergebnisse vor, die aber z.T. beträchtlich voneinander abweichen.

Nach einer im Jahre 1909 erfolgten Untersuchung von R ö s e

(8) sollen die von den Amalgamfüllungen abgespaltenen Partikel nichts anderes als schwarz-grüne Quecksilberverbindungen sein, die in die Zahnbeinkanälchen eindringen und den Zahn schwarz färben.

1929 ist es A p p l e b a u m (1) gelungen, an Schnitten von entkalkten Zähnen nachzuweisen, dass im Zahnhartgewebe abgelöste kleinste Teilchen vorhanden sind. Die vorzugsweise in den Dentinkanälchen sichtbaren Körnchen hält er für Quecksilbersulfid.

H e u s e r (3) hat 1933 in Zahnschliffen, die er mikroskopisch auf Metallteilchen untersuchte, keine Ablagerungen finden können und behauptet, dass Amalgamfüllungen in Richtung Zahnsubstanz überhaupt keiner Auflösung unterliegen.

Eine Reihe von bemerkenswerten Untersuchungen wurde von 1934 bis 1936 in Leipzig durchgeführt, die interessante Ergebnisse über die Einlagerungen von Amalgambestandteilen in den Zahnhartsubstanzen erbrachten.

W e n d e b o r n (16) untersuchte 1934 amalgamgefüllte Zähne an Schnittpräparaten im Dunkelfeld, wobei sich herausstellte, dass die Dentinkanälchen zahlreiche Ablagerungen von Metallverbindungen aufwiesen, die von der Füllung aus in das Dentingewebe eingedrungen sind.
Funkenspektrographische Untersuchungen bewiesen, dass alle Bestandteile des Amalgams in das Zahnhartgewebe eindringen, besonders stark das Zinn.

W e r n e r (17) hat 1935 festgestellt, dass alle Amalgambestandteile der Auflösung unterliegen und in das Zahnhartgewebe wandern.
Zinn, Kupfer und Quecksilber breiten sich über die Zahnabschnitte nahezu gleichmässig aus. In der der Kavität be-

nachbarten Gewebszone werden vorzugsweise die sogenannten Edelmetalle, Silber und Gold, abgelagert.

U h l i g (10) untersuchte 1936 das Dentin vitaler, amalgamgefüllter Zähne auf den Gehalt an Metallteilchen und kam zu folgenden Ergebnissen:
Die bei der Dunkelfeldbetrachtung im mikroskopischen Bild aufleuchtenden rötlich-gelb bis weissen Körnchen im gesamten Zahnhartgewebe sind Schwermetallablagerungen, die in Sulfide übergeführt wurden.

Auch in München hat man sich mit dem Einfluss von Amalgambestandteilen auf die Zahnhartsubstanzen befasst.

So hat K r a u s (5) 1949 in ihrer Arbeit über Einlagerungen von Amalgambestandteilen im Dentin mittels Quarzspektrographen festgestellt, dass alle Amalgambestandteile im Verhältnis ihrer Legierung diffundieren.

Amalgamfüllungen geben, wie S c h w a r z e (9) 1951 in seiner Arbeit schreibt, beim Vorhandensein anderer Metalle im Munde und sogar beim Tragen von Metallschmuck ausserhalb der Mundhöhle Ionen ab und zwar in den Speichel und zum Zahninnern in die sogenannte "Zahnlymphe".
Es heisst dort: "es entstehen somit Metallsalzlösungen, die an der Grenze Zahn- Amalgamfüllung das Bestreben zeigen, sich durch Diffusion im Zahnhartgewebe auszubreiten".
Die Einlagerung der Amalgambestandteile soll nach Massgabe des Prozentgehaltes der Füllung geschehen. Eine Diffusion eines bestimmten Elementes konnte S c h w a r z e nicht nachweisen.

Aus diesen Arbeiten geht eindeutig hervor, dass alle Amalgambestandteile aus der Füllung in die Zahnhartsubstanz

eingedrungen sind.
Nicht eindeutig hingegen wird festgestellt, ob die Einlagerungen der prozentualen Zusammensetzung des Amalgams entsprechen, oder ob eines der im Amalgam vorhandenen Elemente besonders stark in den Zahn einzudringen vermag, welches vielleicht in erster Linie für die Verfärbung der Zahnhartsubstanz in Frage käme.

b) Problemstellung

In der vorliegenden Arbeit sollen also die Diffusionsverhältnisse der hauptsächlichsten Elementbestandteile - Ag - Sn - Hg - aus der Amalgamfüllung in die unmittelbar die Füllung umschliessenden Bezirke des Zahnes mit Hilfe der Neutronenaktivierung untersucht werden. Besonders interessiert es, ob eines der Elemente in erhöhter Konzentration in der Zahnhartsubstanz vorhanden ist.

c) Zusammensetzung der Amalgame

Amalgame sind die Verbindungen von Metallen mit Quecksilber.

Die in der Zahnheilkunde zur Verwendung kommenden Amalgame bestehen aus zwei Komponenten:

1. Aus Metallspänen unterschiedlicher Form und Grösse, der sogenannten Feilung, die sich hauptsächlichst aus Silber und Zinn zusammensetzt.
2. Aus einer flüssigen Komponente, dem reinen Quecksilber.

Während frühere Feilungen einen Silbergehalt von ca. 50 % hatten, verwendet man heute Amalgame mit einem Silbergehalt von mindestens 65 %, wegen der dadurch zustande kommenden grösseren Härte und schnelleren Erhärtungszeit.

Durch die Spezifikation Nr. 1 des National Bureau of Standards von 1934 wird eine möglichst gleichbleibende Zusammensetzung der Feilung gefordert, die mindestens aus 65 % Silber, 25 % Zinn, 6 % Kupfer, 2 % Zink bestehen soll. Gold und Platin dürfen enthalten sein.

Wenn Quecksilber und Feilung vermischt werden, entsteht das Amalgam. Dabei sollte das vom Hersteller vorgeschriebene Verhältnis der Zubereitung möglichst genau eingehalten werden; denn ein quecksilberreiches Amalgam wird eine andere Zusammensetzung haben, als ein quecksilberarmes.
In einer Tabelle hat W a g n e r (11) analytische Ergebnisse von Amalgamstopfkörpern verschiedenen Quecksilbergehaltes dargestellt. Z.B. wurden als Analysenmaterial Standalloy und Quecksilber im Verhältnis 1 : 1 angemischt und es ergab sich daraus eine Zusammensetzung des Füllungmaterials von 33,8 % Ag, 2,5 % Cu, 13,0 % Sn und 50,7 % Hg. Durch unterschiedliches Abpressen der "flüssigen Phase" und durch das Entfernen von quecksilberreichem Amalgam beim Stopfen setzte sich der "Standalloy Stopfkörper" aber aus 42,86 % Ag, 3,06 % Cu, 16,47 % Sn und 37,61 % Hg zusammen.

Da diese Variabilität der Zusammensetzung besonders auf im Munde getragene Amalgamfüllungen zutreffen dürfte, von denen lediglich das Alter, nicht aber ihre Zubereitung und Verarbeitung bekannt sind, ist zu erwarten, dass die Spektren der Amalgamfüllungen sich nicht decken.

II.

Zur Bestimmung der Elemente wurde die Methode der Neutronenaktivierung mit nachfolgender γ-Spektrometrie verwendet.

a) Prinzip der Neutronenaktivierung - nach Schmeiser (23) -

Zahlreiche Elemente werden radioaktiv, wenn man sie einem Fluss von Neutronen (speziell thermischen Neutronen) aussetzt. Dabei wird ein Neutron von einem Atomkern des betreffenden Elements eingefangen; damit vergrössert sich die Masse um eine Einheit. Dieser schwerere Kern ist häufig instabil, d.h. er wandelt sich in charakteristischer Weise um. Der häufigste Umwandlungsprozess besteht in der Aussendung eines Elektrons (β^--Zerfall). Da sich dadurch die Kernladungszahl ändert, entsteht ein chemisch anderes Element; beim β^--Zerfall das mit einer um eine Einheit vermehrten Kernladungszahl.
Beispiel: Natürliches Kobalt besteht zu 100 % aus dem (stabilen) Isotop Co 59. In einem Reaktor wandeln sich einige Kerne durch Einfang eines (thermischen) Neutrons in das Radionuklid Co 60 um. (Da das Neutron ungeladen ist und eine Masseneinheit darstellt, ändert sich die Kernladungszahl und damit die chemische Beschaffenheit nicht; es entsteht ein um eine Einheit schwereres Isotop des gleichen chemischen Elements). Das Radionuklid Co 60 zerfällt mit einer Halbwertszeit von ca. 5,3 Jahren unter Aussendung von β^--Teilchen in Ni 60. (Da das Elektron negative Ladung trägt und weniger als 1 % einer Masseneinheit darstellt, ändert sich die Kernladungszahl und damit die chemische Beschaffenheit, nicht aber das Atomgewicht.) Das durch β^--Zerfall entstandene Ni 60 sendet aus Energiebilanzgründen γ-Strahlung aus, deren Energie 1,17 bzw. 1,33 MeV beträgt. Es ist daher genau genommen nicht richtig, von der γ-Strah-

lung des Co 60 zu sprechen. Das gleiche gilt für die hier zu besprechenden Radionuklide Ag 110m, Hg 203, Zn 65 usw. (Nach G e r t h s e n (19) ist 1 eV = die Einheit der Strahlungsenergie. Sie entspricht dem Energiezuwachs, den die Elementarladung (=Ladung eines Elektrons) erhält, wenn sie eine Potentialdifferenz von 1 Volt durchläuft. Entsprechend ist 1 KeV = 10^3 eV, 1 MeV = 10^6 eV).

Ausser dem erwähnten β^--Zerfall gibt es noch einige andere Arten radioaktiver Umwandlungen, auf die hier jedoch nicht eingegangen werden soll.

Charakteristisch für ein Radionuklid sind die folgenden Eigenschaften:

1) Art der radioaktiven Umwandlungen (α-Zerfall, β^+-Zerfall, Elektroneneinfang u.a., z.T. gemeinsam vorkommend).
2) Energie der ausgesandten Teilchen, bei verschiedenen Energien relative Häufigkeit.
3) Energie und Häufigkeit der vom Folgekern ausgesandten γ-Strahlung.
4) Halbwertszeit der radioaktiven Umwandlung (darunter versteht man die Zeit, in der die Aktivität jeweils auf die Hälfte absinkt).

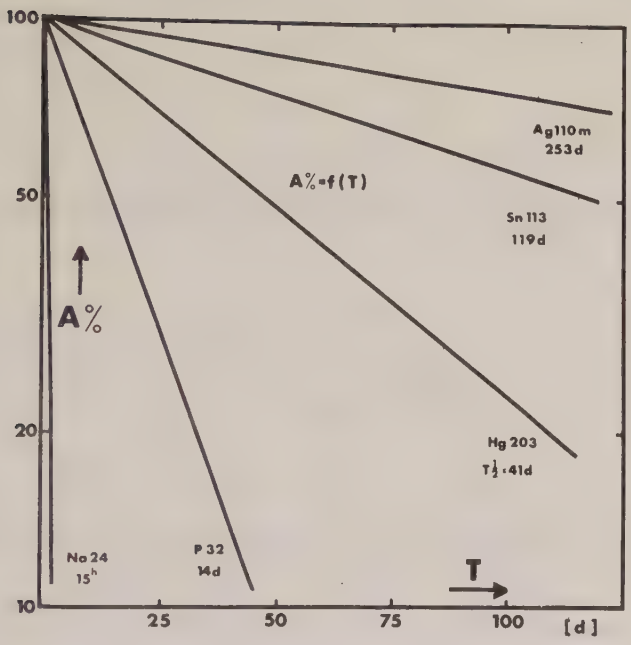

Abb. 1

Darstellung des zeitlichen Verlaufs der Aktivität der verschiedenen Radionuklide.
Auf der Ordinate ist die Aktivität des Radionuklids in Prozenten (A%) angegeben, auf der Abszisse die Zeit in Tagen (d).

Entsprechend der verschiedenen Halbwertszeiten der einzelnen Bestandteile des Amalgams verändert sich das Spektrum.

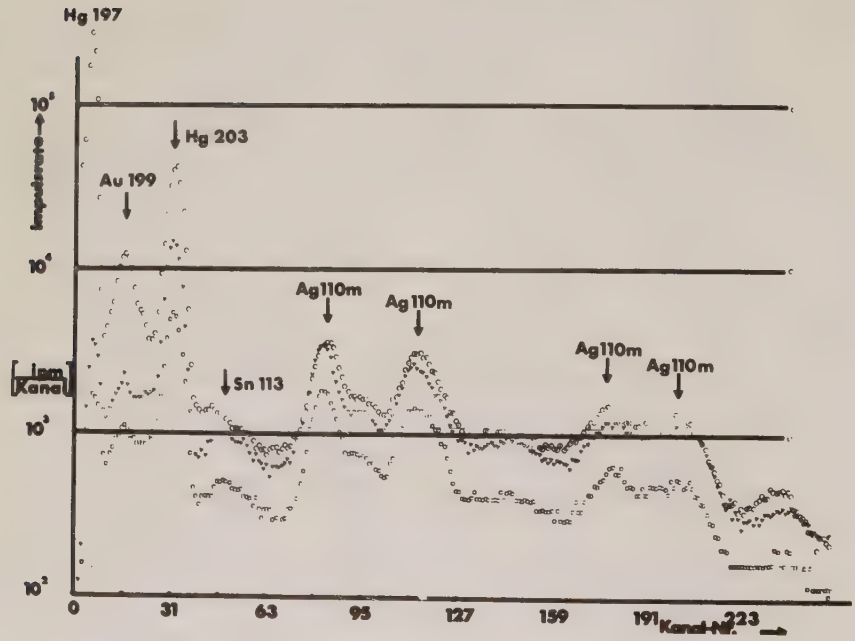

Abb. 2

Das Spektrum des Amalgams vom Zahn Nr. 4 13 Tage (obere Kurve), 34 Tage (mittlere Kurve), 97 Tage (untere Kurve) nach der Aktivierung.

Auf Abb. 2 erkennt man, dass der dem Quecksilber-Isotop Hg 203 zuzuordnende peak im Vergleich zu Ag 110m wesentlich stärker vermindert ist. ("peak" ist ein Terminus technicus der Strahlenphysik, für den kein äquivalentes deutsches Wort zu finden ist. Es wird zur Bezeichnung der Spitzen innerhalb

einer Spektralkurve gebraucht).

Die Impulsrate ist die Impulszahl, die pro Minute und Kanal gemessen wurde (ipm/Kanal).
Die Bezugsgrösse "Kanal" ergibt sich aus dem angewandten Messverfahren. Ein Impulshöhenanalysator unterteilt den Energiebereich in n-Energieintervalle ΔE , wobei jedem Energieintervall eine Kanal-Nummer zugeordnet ist. In unserem Fall ist stets n = 223 und ΔE = 7,625 KeV.

Einige Elemente werden unter dem Einfluss der Neutronenbestrahlung sehr stark radioaktiv, andere nur in sehr geringem Masse.

Die jeweilige Aktivität hängt von folgenden Faktoren ab:

1. Von der prozentualen Verteilung des Ausgangsisotops. Natürliche Stoffe sind in der Regel Isotopengemische, sie bestehen aus verschiedenen Atomarten gleicher Ordnungszahl, aber verschiedenen Atomgewichts. (Natürliche Stoffe sind in der Natur vorkommende Elemente, die technisch durch chemische oder physikalische Prozesse gewonnen werden.)

   Eine Verbindung von sieben (stabilen) Isotopen ist z.B. das natürliche Quecksilber: Hg 196, Hg 198, Hg 199, Hg 200, Hg 201, Hg 202 und Hg 204. Davon ist Hg 202 mit 29,8 % das häufigste Isotop. Aus diesem entsteht durch Neutronenaktivierung das Radio-Isotop Hg 203.

   Ausgangskern für Ag 110m ist Ag 109, dessen Häufigkeit 49,65 % beträgt.

   Sn 113 entsteht aus Sn 112, das im natürlichen Zinn zu nur 0,96 % enthalten ist.

   Bei der Neutronenaktivierung des natürlichen Kupfers (Cu 63 und Cu 65) entstehen die Isotope Cu 64 und Cu 66. Die Häufigkeit der Gammaemission dieser Nuklide ist aber

nur sehr gering, sodass die Gammastrahlung von den übrigen Nukliden überdeckt wird.

2. Die Aktivität hängt auch von der Fähigkeit eines Atomkerns ab, ein Neutron einzufangen, was durch die Angabe seines Wirkungsquerschnittes ausgedrückt wird, der anschaulich die Dimension einer Fläche besitzt. Die Einheit für den Wirkungsquerschnitt (σ) ist

$$1 \text{ barn} = 10^{-24} \text{ cm}^2$$

Für Hg 202 ist σ = 3,8 barn
für Sn 112 ist σ = 1,3 barn vgl. Nuklidkarte (24)
für Ag 109 ist σ = 3,2 barn

3. Die Aktivität eines Radionuklids hängt von der Dauer der Bestrahlung (T_{Akt}) ab. Da jedoch das entstehende Radionuklid mit seiner Halbwertszeit ($T_{1/2}$) wieder zerfällt, ergibt sich ein bestimmter Sättigungswert für $T_{Akt} \gg T_{1/2}$.

4. Die Aktivität hängt ferner von der Intensität der Neutronenstrahlung ab, dem Neutronenfluss, der in Neutronen pro cm^2 und pro sec angegeben wird.

5. Schliesslich ist die Aktivität proportional dem Elementgewicht des zu bestrahlenden Elements in der Probe.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass die Aktivität eines Radionuklids von folgenden Faktoren abhängig ist:

1. von der prozentualen Verteilung des Ausgangsisotops (= Elementeigenschaft)
2. von der Fähigkeit eines Atomkerns, ein Neutron einzufangen (= Nuklideigenschaft)
3. von der Dauer der Bestrahlung (als Parameter frei wählbar)
4. von der Intensität der Neutronenstrahlung (= Reaktoreigenschaft)

5. von dem Elementgewicht

Sn 112 hat den niedrigsten Wirkungsquerschnitt und eine sehr geringe Häufigkeit. Die entstehende Menge von Sn 113 ist daher weit geringer als die von Hg 203 und Ag 110m.

b) Prinzip der γ-Spektralanalyse

Der Nachweis der Radioaktivität kann durch Messung der ausgesandten Teilchen erfolgen. Einfacher ist jedoch die Messung der γ-Strahlung (falls eine solche vorliegt), da deren hohe Durchdringungskraft eine besondere Probenaufbereitung häufig überflüssig macht. Die γ-Spektrometrie hat darüber hinaus den Vorteil, dass mit Hilfe der charakteristischen γ-Energien des betreffenden Radionuklids ein qualitativer und quantitativer Nachweis verschiedener Radionuklide nebeneinander auf relativ einfache Weise durchgeführt werden kann.

Die Methode beruht auf der Verwendung eines Szintillationsdetektors mit angeschlossenem Vielkanal-Impulshöhenanalysator.

Im Szintillationsdetektor wird die von dem betreffenden Radionuklid ausgehende γ-Strahlung mehr oder weniger vollständig absorbiert. Bei der Absorption wird im Szintillator ein sehr schwacher Lichtblitz erzeugt, der von einer optisch verbundenen speziellen Fotozelle (Foto-Elektronen-Vervielfacher) in elektrische Impulse umgewandelt wird. Die Helligkeit des erwähnten Lichtblitzes ist proportional der absorbierten Energie, die Amplitude des Spannungsimpulses ist wiederum proportional der Helligkeit des Lichtblitzes und damit auch der absorbierten Energie. Zur Energieanalyse genügt es daher, die Amplitude der vom Szintillationsdetektor gelieferten Impulse zu analysieren.

Diese Analyse geschieht z.B. mit einem sogenannten Vielkanal-Impulshöhen-Analysator. Ein derartiges Gerät sortiert die Impulse je nach ihrer Amplitude in verschiedene Kanäle ein. Dabei entspricht eine hohe Kanal-Nummer einer grossen Amplitude und damit einer hohen absorbierten Energie.

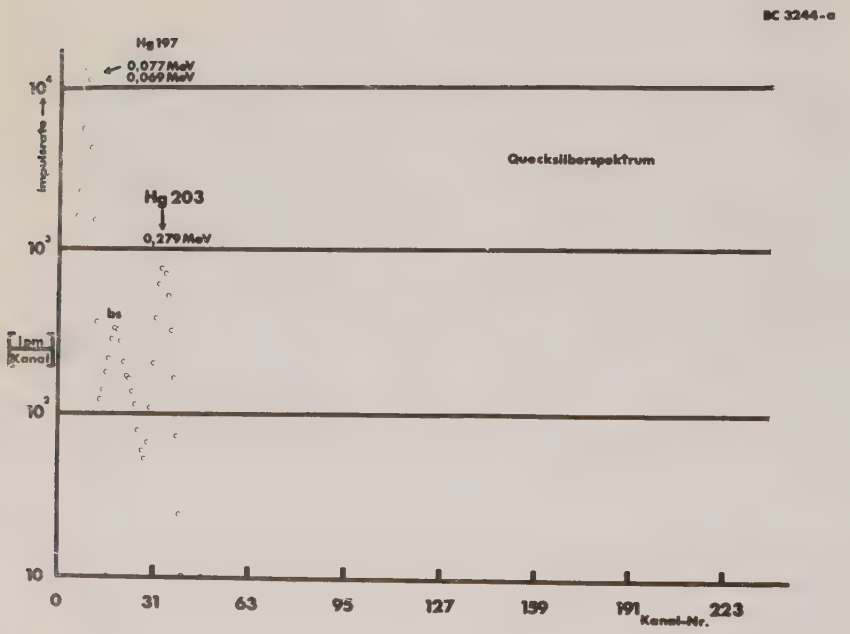

Abb. 3

Spektrum des radioaktiven Quecksilber-Isotops Hg 203

Abb. 3 zeigt ein derartiges Spektrum des im Reaktor aus stabilem Quecksilber erzeugten radioaktivem Quecksilber-Isotops Hg 203. Auf der Abzisse sind die erwähnten Kanal-Nummern

aufgetragen, auf der Ordinate die Anzahl der Impulse, die jeweils während der Messzeit in dem betreffenden Kanal gespeichert wurden. Die Ordinate ist also ein Mass für die Aktivität der Probe (Proben-Eigenschaft); die Abzisse ein Mass für die Energie des betreffenden Radionuklids (Nuklid-Eigenschaft.)

Man erkennt bei dem Radionuklid Hg 203, dass höherenergetische Anteile nicht vorhanden sind; die charakteristische γ-Energie beträgt 0,279 MeV.

Ausser Hg 203 entsteht bei der Quecksilber-Aktivierung Hg 197 mit einer Halbwertszeit von 65 Stunden. Z.Zt. der Aufnahme der Amalgam- und Zahnspektren war dieses Radionuklid schon abgeklungen. Mit "bs" ist der backscatter-peak bezeichnet. (Ein backscatter-peak entsteht, wenn γ-Quanten unter ca. 180° von einem das Präparat umgebenden Material zurückgestreut werden - backscattering = Zurückstreuung).

BC 3244-b

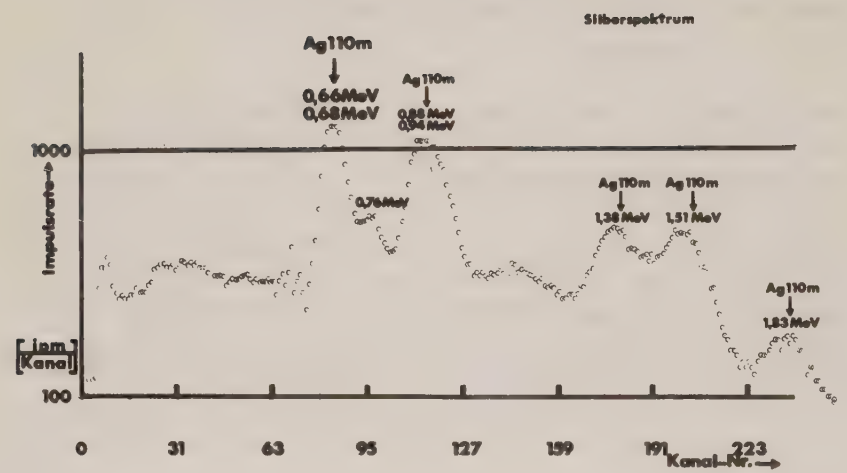

Abb. 4

Spektrum des radioaktiven Silber-Isotops Ag 110m

Anders dagegen beim Silberisotop Ag 110m, entstanden durch die Bestrahlung natürlichen Silbers. Hier liegt ein recht komplexes γ-Spektrum mit verschiedenen Linien vor, die häufigsten sind in Abb. 4 angegeben.

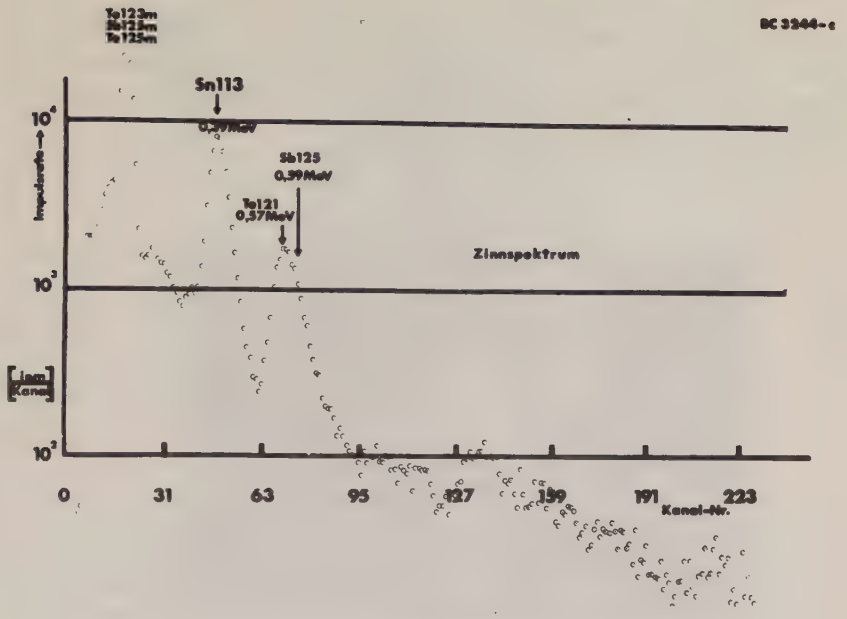

Abb. 5

Spektrum des radioaktiven Zinn-Isotops Sn 113

Durch die Aktivierung von natürlichem Zinn entsteht Sn 113. Durch eine Antimon-Verunreinigung im Ausgangsmaterial sind zwei weitere peaks zu erkennen, die dem Te 121 bzw. Te 123m zuzuschreiben sind.
Die Sb 125 - Linie stammt dagegen nicht von einer Antimon-Verunreinigung. Sb 125 entsteht durch Zerfall des aktivierten Sn 125m, also durch ein Zinn-Isotop.

c) Messanordnung und Beschreibung der Einrichtungen

Die Proben (Amalgame, Zähne und die einzeln aktivierten Elemente Sn, Ag, Hg) wurden mit den Einrichtungen des Ganzkörperzählers (Abb. 6) des Strahleninstituts der Freien Universität (21) gemessen.

Abb. 6

Der Berliner Ganzkörperzähler

Als Detektoren fanden die in Abb. 7 dargestellten Na J (Tl)-Kristalle (a) von je 12,5 cmØ und 10 cm Dicke Verwendung, die etwa in 1 cm Abstand voneinander angeordnet waren. Im Zwischenraum befand sich jeweils die Probe (b).

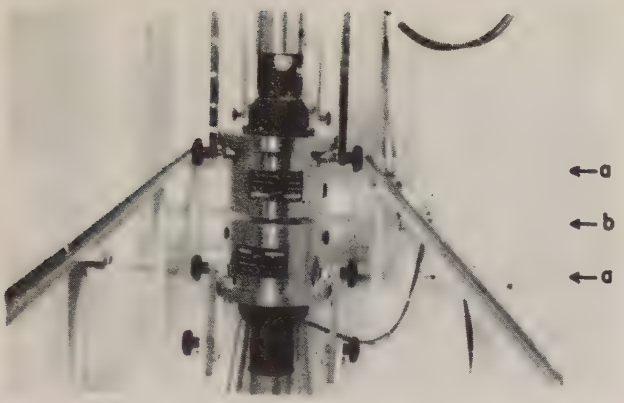

Abb. 7

Na J (Tl)-Kristalle

Die Auswertung der von den Detektoren gelieferten Impulse erfolgte in einem 2x 256-Kanal-Impulshöhen-Analysator. Die Spektren wurden auf Lochstreifen übertragen, die wieder in den Analysator eingelesen werden können. Dadurch war ein späterer Vergleich der zu verschiedenen Zeitpunkten aufgenommenen Spektren möglich.
Die Spektren können in einem Sichtgerät (Oszillograph) betrachtet werden; die Abbildungen 9 bis 15 sind Beispiele von Polaroid-Aufnahmen des Schirmbildes. Als weitere Möglichkeit der Darstellung stand ein XY-Schreiber (Abb. 8) zur Verfügung, der Spektren in der Grösse 215 mm x 323 mm liefert. Damit wurden die restlichen Spektren angefertigt.

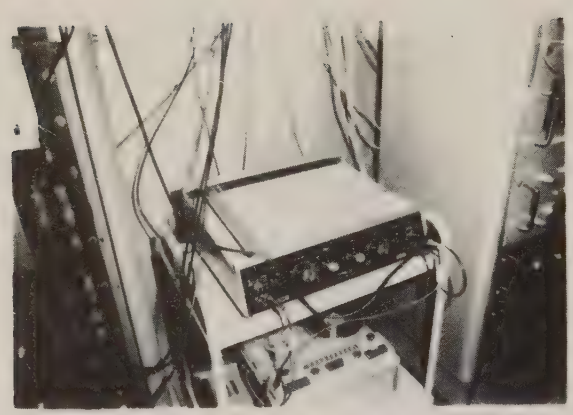

Abb. 8

XY-Schreiber

d) 1. Vorversuche

In einem ersten Vorversuch wurden

1. ein Zahnhartsubstanzschliff eines nicht amalgamgefüllten Zahnes
2. ein Zahnhartsubstanzschliff eines vormals amalgamgefüllten Zahnes, sowie
3. ein Stück der Füllung

im Reaktor 20 Stunden bzw. 2 Stunden (Amalgam) mit thermischen Neutronen aktiviert (Fluss 4,5 . 10^{11} n/cm^2 . s). Der Reaktor befand sich im Hahn-Meitner-Institut, Berlin - Wannsee.

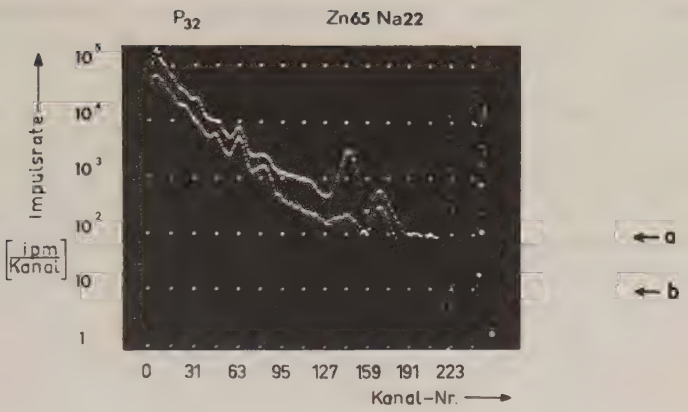

Abb. 9

γ-Energiespektrum des nicht amalgamgefüllten Zahnhartsubstanzschliffes (b) und des vormals amalgamgefüllten Zahnhartsubstanzschliffes (a) eine Woche nach Bestrahlungsende

Durch die Neutronenaktivierung entstand in beiden Schliffen in etwa gleicher Menge das radioaktive Natrium 22, dessen γ-Übergang von 1,37 MeV bei Kanal 170 in Abb. 9 einen peak liefert. Das bei Kanal 143 auftretende Maximum, das dem Zn 65 zuzuschreiben ist, tritt dagegen beim vormals amalgamgefüllten Zahn wesentlich stärker in Erscheinung. Auf die Herkunft des Zinks wird noch eingegangen.

Im niederenergetischen Bereich ist ein ständiges Ansteigen der Impulsrate feststellbar; dies ist eine Folge des aktivierten Phosphors. Das entstandene P 32 besitzt keinen γ-Übergang, sondern wandelt sich durch Aussendung von Elektronen direkt in den Grundzustand um. Die Maximalenergie

der Elektronen beträgt 1,45 MeV, so dass in erheblichem Masse Röntgenbremsstrahlung auftritt. Diese Bremsstrahlung führt zu dem feststellbaren kontinuierlichen Anstieg der Impulsrate zu niedrigen Energien hin.
Da naturgemäss die P 32 - Bremsstrahlung in beiden Zahnschnitten etwa gleich intensiv war, konnte ihr Einfluss durch Subtraktion beider Spektren vermindert werden, um so die durch das Amalgam bewirkten Veränderungen des Spektrums des behandelten Zahnes deutlicher zu machen. Das so entstandene Differenzspektrum ist in Abb. 10 zu erkennen, gegenübergestellt dem Spektrum des Amalgams.

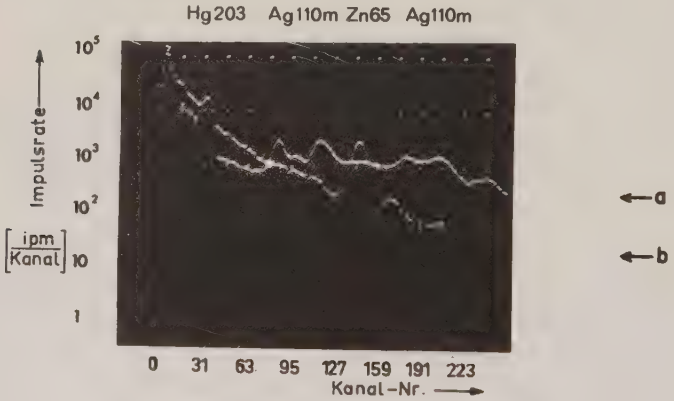

Abb. 10
Amalgamspektrum (a) gegenübergestellt dem Differenzspektrum der beiden Zahnschliffe (b)

Man erkennt so die Anwesenheit von Spuren von Hg sowie Ag im behandelten Zahn. Sn ist dagegen nicht zu erkennen; es wird durch die anderen Substanzen überdeckt. Diese Messungen wurden mehrfach wiederholt.

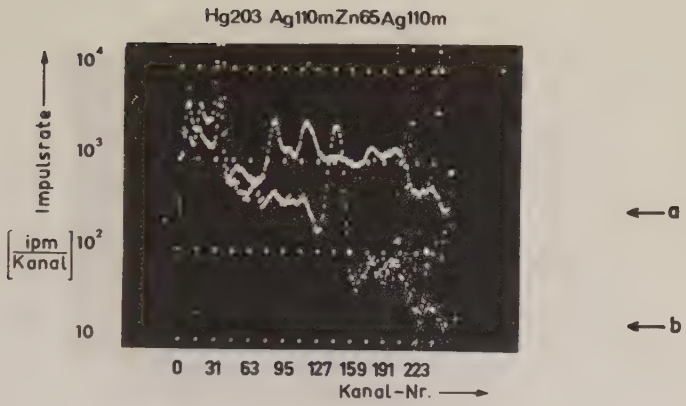

Abb. 11
Amalgam- (a) und Differenzspektrum (b) 58 Tage nach Bestrahlungsende

Abb. 11 zeigt das Amalgam- (a) und das Differenzspektrum (b) 58 Tage nach Bestrahlungsende. Der Einfluss von P 32 ist wegen dessen vergleichsweise kurzer Halbwertszeit von 14 Tagen wesentlich zurückgegangen. Die Hg- und Ag-peaks vom behandelten Zahn treten deutlicher hervor.

Nachstehende Abb. 12 ist 124 Tage nach der Aktivierung aufgenommen worden. Die Hg- und Ag-peaks im Zahnhartsubstanzschliff sind deutlich auszumachen.

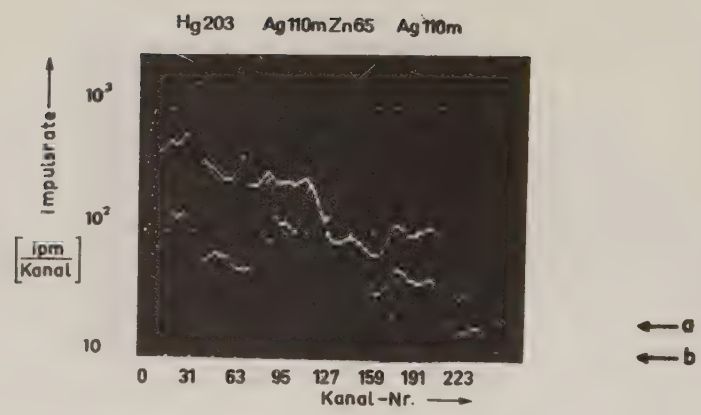

Abb. 12
Amalgam- (a) und Differenzspektrum (b) 124 Tage nach Bestrahlungsende. Die Hg- und Ag-peaks sind jetzt im Differenzspektrum (b) deutlich auszumachen.

Der grosse Anteil des Zn 65 konnte durch die Aktivierung vom Zahnzement - W a n d e l t - K o e p p e (13) - geklärt werden. Ein quantitativer Vergleich mit den vorangegangenen Spektren ist jedoch nur bedingt möglich, da bei den in der Zwischenzeit angefertigten Autoradiographien Teile der Zahnschnitte verlorengegangen sind.

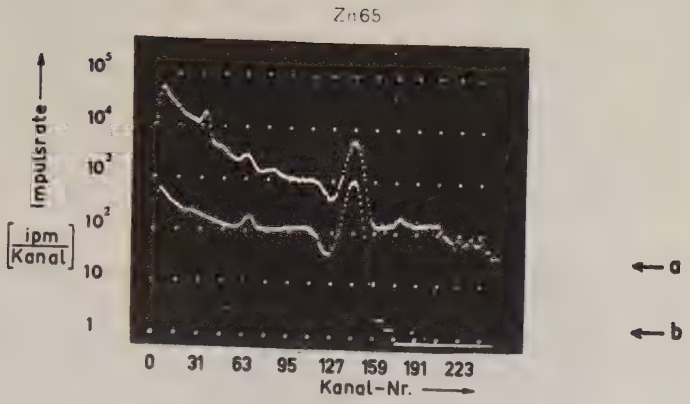

Abb. 13
Spektrum des vormals amalgamgefüllten Zahnhartsubstanzschliffes (a) gegenübergestellt dem Spektrum von Phosphatzement (b)

Abb. 13 zeigt den Zahnhartsubstanzschliff (a) dem Spektrum von Phosphatzement (b) gegenübergestellt. Das Zink ist also zum grössten Teil in der Unterfüllung enthalten. Unter der sicher nur grössenordnungsmässigen gültigen Annahme, dass der prozentuale Zn - Anteil etwa gleich ist, kommt man auf einen Zementgehalt des behandelten Zahnes von etwa 80 µg.

e) Entkalkung der Zähne

Wie die ersten Vorversuche gezeigt haben, erwies es sich als notwendig, die Zähne zu entkalken, um eine Entfernung der Amalgamfüllungen und des Phosphatzementes im ganzen, ohne den Zahn beschädigen zu müssen, vornehmen zu können. Ausserdem werden die hier interessierenden Nuklide Hg, Ag und Sn von dem im aktivierten unentkalkten Zahn entstandenen P 32 erheblich überdeckt, sodass es auch deshalb ratsam erschien, die Zähne zu entkalken.

Die frisch extrahierten, amalgamgefüllten Zähne wurden deshalb zunächst in 10 %-igem Formalin fixiert, zur Entkalkung daraufhin einer Lösung von 85 %-iger Ameisensäure und 10 %-igem Formalin ausgesetzt. Diese Lösung musste alle zwei Tage, später jede Woche, erneuert werden, bis eine Trübung durch die Nachweisreagenz - 2n-Amoniumoxalat - ausblieb. Nach vier bis sechs Wochen, abhängig von der Grösse bzw. vom Umfang des Zahnes, war die Entkalkung beendet. Die Zähne wurden anschliessend einen Tag unter fliessendem Wasser gewässert, dann zur Entwässerung einer steigenden Alkoholreihe von 70 %, 80 % und 94 % ausgesetzt. Schliesslich kamen sie noch einen Tag in absoluten Alkohol und einen Tag in Aetheralkohol.

f) 2. Vorversuche

In einem zweiten Vorversuch wurden somit entkalkte, ehemals mit Amalgam gefüllte Zähne bestrahlt, bei denen die Füllungen, ohne den Zahn durch mechanische Einflüsse beschädigen zu müssen, herausgenommen werden konnten.

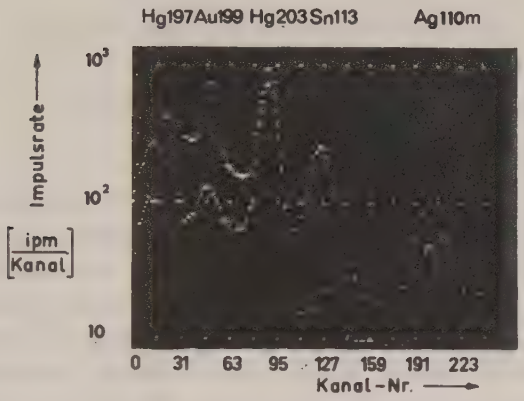

Abb. 14
Spektren zweier ehemals amalgamgefüllter entkalkter Zähne. Starke Quecksilber- und Zinnaktivität in der Zahnhartsubstanz.

Abb. 14 zeigt die kurz nach der Aktivierung aufgenommenen Spektren. Bei einem Vergleich mit den Abbildungen 9 bis 13 der ersten Vorversuchsreihe ist zu beachten, dass hier zur besseren Darstellung des niederenergetischen Bereiches die Spektren in der Abszisse gedehnt sind; der erste Ag 110m - peak liegt daher ganz rechts.
Man erkennt ferner als prominenten peak den von Hg 203,

sowie einige weitere, die einer besonderen Untersuchung zur Feststellung der peak-Lage nach K o e p p e (20) unterzogen wurden. Dabei ergab sich, dass der niederenergetische peak (a) bei 72-73 KeV, der nächst höhere (b) zwischen 158 und 161 KeV und der jenseits des Hg 203 erkennbare (c) um 390 KeV liegt. Ein Vergleich mit Nuklid-Tabellen (18,22) lieferte als Ergebnisse:

(a) Hg 197, 69 KeV, 77 KeV, Halbwertszeit 65 Stunden

(b) Au 199, 159 KeV, Halbwertszeit 3,15 Stunden (entsteht aus Platin)

(c) Sn 113, 390 KeV, Halbwertszeit 119 Tage

Besonders überraschend war das starke Auftreten von Sn in einem der beiden Zähne. Obgleich Sn im Amalgam zu einem Prozentsatz von ca. 25 % enthalten ist, tritt es im Amalgam aus den erwähnten Gründen (Überstrahlung) im γ-Spektrum kaum in Erscheinung. Die besondere Ausprägung in einem Zahn mit entfernter Amalgamfüllung beweist daher eine erhebliche Anreicherung des Zinns in der Zahnhartsubstanz, verglichen mit der Zusammensetzung im Amalgam.

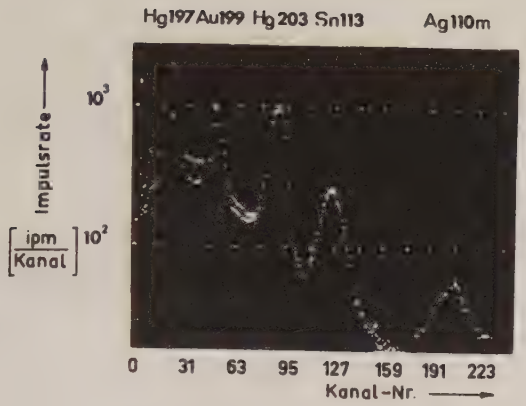

Abb. 15
Spektren des stark Sn-haltigen Zahnes. Die beiden Messungen lagen sechs Tage auseinander.

Die peaks in Abb. 15 des Sn 113 sind praktisch deckungsgleich, während die peaks von Au 199 bzw. Hg 197 wegen der kürzeren Halbwertszeit mehr oder weniger stark vermindert sind.

Zum weiteren Studium des beschriebenen Phänomens der selektiven Sn-Ablagerung im Zahn wurden eine grössere Anzahl von Zähnen, bei denen die Liegedauer der Füllungen im Munde bekannt war, untersucht.

III.

a) Zusammenstellung der untersuchten, gefüllten Zähne

Bei den meisten der hier zur Untersuchung benutzten Zähne konnte das Alter der Füllung festgestellt werden, da sie in der Kartei des behandelnden Zahnarztes aufgeschrieben waren. Bei Zahn 9, 10, 11 und 12 mussten die Angaben der Patienten verwendet werden.

	Zahn	gefüllt am: extrahiert am:	Liegedauer der Füllung im Munde
1.	⌊8 occl.	23.10.1964 2.11.1964	8 Tage
2.	7⌉ occl. + mes.	29. 9.1964 18.12.1964	1/4 Jahr
3.	⌈7 buc.+occl.+ mes.	11. 6.1964 15.12.1964	1/2 Jahr
4.	7⌋ dist.+ occl.	11. 2.1964 20. 8.1964	1/2 Jahr
5.	⌊6 occl.+ dist.	12. 3.1964 2.11.1964	ca. 3/4 Jahr
6.	⌈IV occl.	17. 2.1964 19. 1.1965	ca. 1 Jahr
7.	6⌉ occl.+ dist.	16. 1.1961 19.10.1964	ca. 4 Jahre
8.	⌈8 mes. + occl.	4. 9.1959 21.12.1964	ca. 4,5 Jahre

	Zahn	gefüllt am: extrahiert am:	Liegedauer der Füllung im Munde
9.	⌜7 mes. + occl.	? 17.12.1964	ca. 10 Jahre
10.	6⌝ dist.+ occl.	? 15. 1.1965	ca. 20 Jahre
11.	⌞7 mes. + occl.	? 15. 1.1965	ca. 20 Jahre
12.	⌜6 mes. + occl.	? 24. 8.1964	ca. 40 Jahre
13.	1⌝ + ⌜1	= zwei ungefüllte Zähne	

b) Bestrahlungsbedingungen

A m a l g a m e :

Von den herausgelösten Füllungen wurden je eine Probe von ca. 0,1 g im Reaktor jeweils eine Stunde bei einem Neutronenfluss zwischen 3,9 . $10^{11}/cm^2/sec$ und 5,1 . $10^{11}/cm^2/sec$ aktiviert.

Z ä h n e :

Die entkalkten Zähne wurden, um eine höhere Nachweisempfindlichkeit zu erreichen, jeweils 20 Stunden bestrahlt. Die Neutronenflüsse lagen in den oben angegebenen Grenzen.

c) Besprechung der Spektren

1. Füllungen

Voraussetzung für die Vergleichbarkeit der Restaktivitäten in den Zähnen ist die Gleichartigkeit des Füllungsmaterials. Es stellte sich dabei überraschenderweise heraus, dass die Spektren der verschiedenen Füllungen nahezu vollständig übereinstimmen.

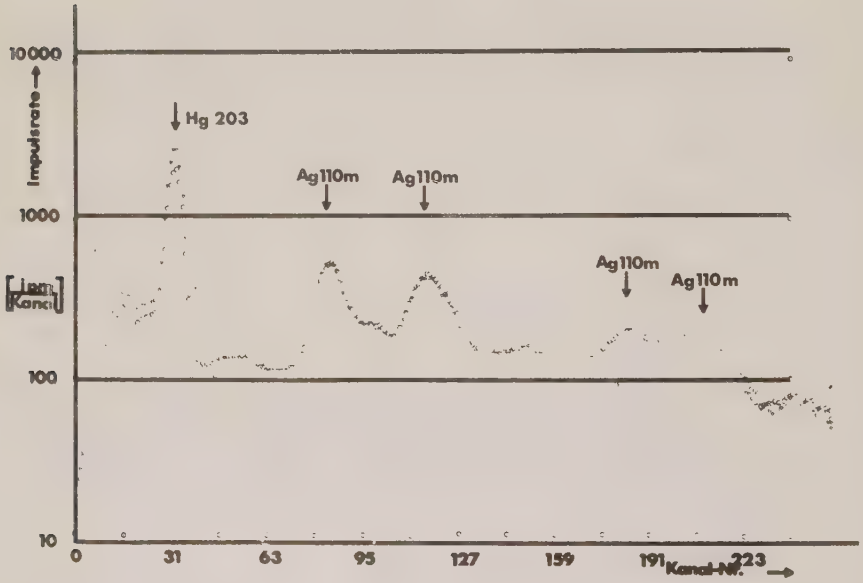

Abb. 16

Abb. 16 zeigt die beiden Füllungen aus dem Zahn Nr. 8 (obere Kurve ▼) und dem Zahn Nr. 10 (untere Kurve ⊙), die bezüglich ihres Verhältnisses Ag:Hg am unterschiedlichsten waren.

Der in Abb. 16 vorkommende Unterschied bezüglich des Verhältnisses Ag : Hg ist wahrscheinlich auf ein besonders reichhaltiges Anmischen der Feilung mit Quecksilber zurückzuführen. Trotzdem ist der Unterschied relativ geringfügig. Er steht insbesondere in keinem Verhältnis zu den Unterschieden, die sich bei den Zahnhartsubstanzen finden.

2. Restaktivität der Z ä h n e

Im Gegensatz zu der Einheitlichkeit der Amalgam-Spektren ergaben sich sehr unterschiedliche Spektren der Zähne. Die absolute Aktivität dürfte dabei in erster Linie von der Grösse der Füllung abhängig sein, bzw. von dem Verhältnis der Menge Zahnhartsubstanz : Füllung.

a) Zink:

In fast allen Zähnen fand sich Zn 65, das, wie oben erwähnt, aus der Phosphatzement-Unterfüllung stammen muss. Bei den Zähnen 5 und 12 überwiegt die Zn 65 - Aktivität um Grössenordnungen jede andere.

b) Verhältnis Hg : Ag, Auftreten von Sn:

In den verschiedenen Füllungen schwankte das Verhältnis von Hg : Ag nur wenig. Bei den Zähnen 3 und 4 finden wir ein Spektrum, das dem der Füllungen entspricht; allerdings ist hier bereits eine Andeutung des Sn 113 - peaks ebenso erkennbar wie eine Verkleinerung des Verhältnisses Hg : Ag. Bei den Zähnen 1, 6, 7 und 10 ist der Sn 113 - peak sogar ausgeprägter als der Hg 203 peak. Gleichzeitig damit ist auch das Verhältnis Hg : Ag geringer als bei den Füllungen. Eine Alterssystematik lässt sich allerdings nicht erkennen, da bei dieser Gruppe sowohl ein nur kurze Zeit gefüllter Zahn (8 Tage Nr. 1) als auch ein lange Zeit gefüllter Zahn (20 Jahre Nr. 10) vertreten ist.
Bei den übrigen Zähnen ist der Sn 113 - peak ebenfalls

deutlich zu erkennen; insbesondere die Zähne 8 und 11 weisen eine Sn - Aktivität auf, die kaum geringer als die des Hg ist.
Wegen der hohen Zn 65 - Aktivität sind die Verhältnisse beim Zahn 12 nicht so deutlich, jedoch ist auch hier ein ausgeprägter Sn 113 - peak vorhanden.

d) Numerische Betrachtungen

1. Amalgame

Durch getrennte Bestrahlung abgewogener Mengen von Hg, Ag und Sn wurde die Zusammensetzung der Amalgame quantitativ ermittelt. Tabelle A (siehe Seite 52) zeigt die zusammengefassten Ergebnisse.
Man erkennt, dass der Silbergehalt zwischen 26 % und 33 % (Mittelwert 31,7 %), der Quecksilbergehalt zwischen 37 % und 46 % (Mittelwert 42,7 %) liegt; der Zinngehalt entzieht sich wegen der geringen Aktivierung dem Nachweis,da die Sn 113 - Linie überdeckt wird.
Hierbei ist zu beachten, dass die Bestrahlungen sowohl der einzelnen Amalgame als auch der abgewogenen Ag-, Hg-, Sn-Mengen, die zur Kalibrierung verwendet wurden, aus technischen Gründen zu verschiedenen Zeiten, in verschiedenen Bestrahlungskanälen und mit verschiedenen Neutronenflüssen durchgeführt werden mussten. Entsprechend den vom Reaktor mitgeteilten Angaben wurden die gemessenen Impulsraten auf gleichen Fluss umgerechnet, doch ist dabei mit einem Fehler von $\pm$ 5 % bis $\pm$ 10 % zu rechnen, da die Flussangaben mit diesem Fehler behaftet sind.
Um so erstaunlicher sind unter diesen Umständen die vergleichsweise geringen Schwankungen der festgestellten Ag- und Hg - Prozentsätze. Aufgrund der berechneten Anteile wurde aus den Einzelspektren von Ag, Hg und Sn unter Berücksichtigung der verschiedenen Abfallfaktoren ein "künstliches Amalgam-Spektrum" mit einer Zusammensetzung von

33 % Ag, 47 % Hg und 20 % Sn, einem Gewicht von 100 mg für 103 Tage nach Bestrahlungsende zusammengesetzt und mit dem Amalgam Nr. 3 (101 mg) verglichen.

Nachstehende Abb. 17 zeigt links das "künstliche Amalgam", rechts das Amalgam des Zahnes Nr. 3. Man erkennt nahezu vollständige Übereinstimmung.

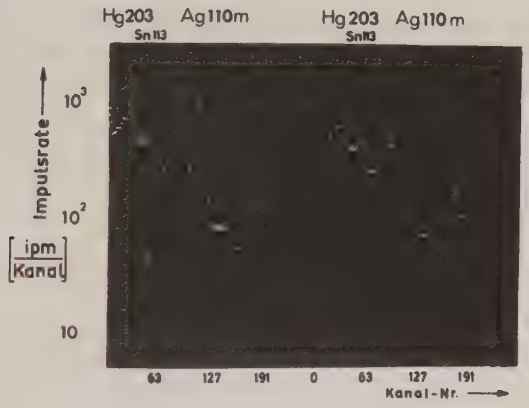

Abb. 17
"Künstliches Amalgamspektrum" in einer Zusammensetzung von 33 % Ag, 47 % Hg und 20 % Sn (links) gegenübergestellt dem Spektrum einer Amalgamfüllung (rechts)

2. Numerische Betrachtungen der Zahnhartsubstanzen, nachdem die Amalgamfüllungen entfernt worden sind.

Die Kalibrierung der Messanordnung mit abgewogenen Mengen von Quecksilber, Zinn und Silber ergab bezogen auf den Be-

strahlungstag die folgenden Empfindlichkeiten:

Quecksilber	:	7.100 ipm/mg/h/BER
Zinn	:	32 ipm/mg/h/BER
Silber	:	4.150 ipm/mg/h/BER

Darin bedeuten:

ipm die Anzahl der Impulse im jeweiligen Energiebereich des angegebenen Radionuklides

mg das Gewicht des betreffenden Elements

h die Bestrahlungszeit im Reaktor

BER der vorliegende Neutronenfluss im Reaktor (Abkürzung 1 BER = 10^{11} Neutronen cm^2/sec)

Diese Ausbeuten vermindern sich mit entsprechenden Halbwertszeiten der einzelnen Radionuklide. Die Zähne wurden dreimal gemessen:

9 Tage nach Aktivierung
30 Tage nach Aktivierung
86 Tage nach Aktivierung

Dabei wichen die Ergebnisse der ersten Messung z.T. beträchtlich von denen der darauffolgenden ab, eine Folge der Aktivierung verschiedener anderer Elemente, z.B. das Natrium, Kalium, Phosphor u.a. Für die Messungen 86 Tage nach Aktivierung ergaben sich für 20 Stunden Bestrahlungsdauer und einem mittleren Neutronenfluss von 4,2 BER die folgenden Kalibrierwerte:

Quecksilber	:	170 ipm/µg
Zinn	:	1,7 ipm/µg
Silber	:	275 ipm/µg

Mit diesen Werten wurden die in Tabelle 3 (siehe Seite 53) angegebenen Substanzmengen aus den gemessenen Impulsraten berechnet.

Bei zwei Zähnen (Zahn 5 und 12) war eine Berechnung nicht möglich, da die gleichzeitig vorhandene Zn 65 - Aktivität so stark war, dass sie die Amalgam-Reste überdeckte (vgl. Spektren). Die beiden nicht gefüllten Zähne wurden in die Aufstellung mit aufgenommen, da sie einen Anhalt über die erzielbare Empfindlichkeit und Genauigkeit lieferten.
Es ist hier zu erwähnen, dass Zinkspuren offensichtlich durch den Speichel in die nicht gefüllten Zähne übertragen wurden.

Die Aufstellung der Amalgam-Restaktivitäten in den Zähnen zeigt die erhebliche Zunahme des Zinn-Anteils. Das Verhältnis ist um so grösser, je geringer die Restaktivität ist. Dem gegenüber schwankt das Ag:Hg-Verhältnis nur wenig.

IV.

Autoradiographische Untersuchungen

Die Autoradiographie dient zum Nachweis von radioaktiven Isotopen z.B. in Gewebsschichten, in Metallschichten, usw. "Ebenso wie beim Einfall von Licht tritt beim Auftreffen von α-, β- oder γ-Strahlen auf eine photographische Schicht eine nachweisbare Schwärzung auf" (23). Durch die Autoradiographie ist es möglich, genau den Ort der Ablagerung der markierten radioaktiven Substanz im Schnitt bzw. Schliff anzugeben, wobei eine stärkere Schwärzung auf eine stärkere Aktivität des Präparates an der betreffenden Stelle schliessen lässt.

a) Methode

Für die Autoradiographien wurden zunächst ca. 40-50μ starke Schliffe von einigen, im vorangegangenen Teil der Arbeit verwendeten und aktivierten Zähnen angefertigt. Die Zahnschliffe kamen direkt auf die photographische Emulsion (Kodak Neutron Monitouring Film, Type A) zu liegen. Dieses Filmmaterial zeichnet sich durch eine besonders feinkörnige Emulsion und eine hohe Empfindlichkeit gegenüber der γ-Strahlung aus. Entsprechend der Aktivität des Zahnschliffes, die vorher ausgemessen wurde, blieben die Zähne 21 Tage in Kontakt zum Film. Dabei kamen nur die aktivsten Schliffe zur Verwendung. Zum Entwickeln der Filme wurde ein Spezialentwickler (Kodak D 19 b) verwendet.

b) Bilder

Um dem späteren drucktechnischen Verfahren geeignete Möglichkeiten der Vervielfältigung zu schaffen, erwies es sich als notwendig, Negative der Autoradiographien anzufertigen. Die eigentliche Diffusion (=stärkere Schwärzung) ist infolgedessen durch eine besondere Aufhellung gekennzeichnet.

Nachstehende Bilder zeigen Längsschliffe der Zahnhartsubstanzen der Versuchszähne Nr. 3, 4 und 5 (vgl. Seite 32).

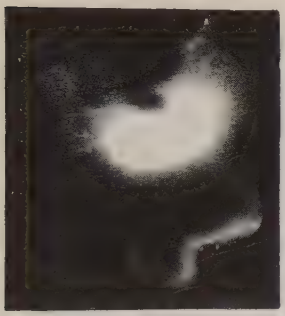

Abb. 18

Abb. 19

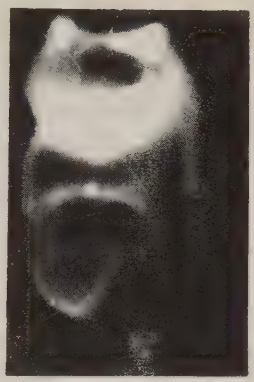

Abb. 20

Die Abbildungen 18, 19 und 20 stellen Autoradiographien von Zahnhartsubstanzschliffen ehemals amalgamgefüllter Zähne dar, bei denen die Füllungen herausgelöst wurden.

Die vorliegenden Autoradiographien lassen eindeutig den Schluss zu, dass Ablagerungen von Elementbestandteilen des Amalgams in der Zahnhartsubstanz vorhanden sind.

V.

Diskussion

Bei den vorliegenden Untersuchungen konnte einwandfrei die Ablagerung von Amalgambestandteilen in die Zahnhartsubstanzen bewiesen werden.
Man kann annehmen, dass die Einlagerungen von Amalgamelementen aufgrund von Diffusionsvorgängen ablaufen. Auf diese Tatsache haben W e r n e r (17) und S c h w a r z e (9) in ihren Arbeiten hingewiesen.

Bei dem vorhandenen Untersuchungsmaterial ergab es sich, dass offenbar eine Einwanderung der Amalgambestandteile der γ_2 - Phase - Sn:Hg - (6) in erster Linie stattfindet, während die γ_1 - Phase - Ag:Hg - nur unbedeutend an der Diffusion beteiligt ist. Das findet Bestätigung bei W e i k a r t (15), indem er das elektrochemische Potential der Amalgame vom Zinn abhängig beschreibt, während es vom Silber unabhängig sei.

Da an einer acht Tage alten Füllung erhebliche Einlagerungen von Zinn sowie geringe Quecksilber- und Silberablagerungen gemessen werden konnten, kann angenommen werden, dass der Diffusionsvorgang sofort nach der Applikation der Füllung beginnt. Ein systematisches Anwachsen quantitativer Art mit steigender Liegedauer der Füllung wurde nicht ermittelt. Das bestätigt aber nur das Wesen der Diffusion, denn wesentlich für die Diffusion ist das Vorhandensein eines Konzentrationsgefälles - wie es J a n d e r und S p a n d a u (4) beschreiben. Ist kein Konzentrationsgefälle mehr vorhanden, so findet auch keine Diffusion mehr statt.

Entscheidende Bedeutung kommt in diesem Zusammenhang auch der Frage des verwendeten Amalgams und seiner Verarbeitung zu. Bekanntlich war die Verarbeitung früher individuellen

Schwankungen unterworfen, so dass die entstandenen Legierungen in ihren Zusammensetzungen unregelmässig waren. Man kann sich leicht vorstellen, dass die einzelnen Füllungen in ihrer prozentualen Zusammensetzung nicht den von den Herstellerfirmen angegebenen Werten entsprachen. D.h. wenn z.B. unedle Bestandteile überwiegend zur Verwendung kamen, so wird sich das zwangsläufig auf die Diffusionsvorgänge auswirken müssen.
Neben diesen Tatsachen erklärt sich die Streuung der Werte durch die Abhängigkeit der Einlagerungen von weiteren Faktoren, nämlich:

1. Grösse der Füllung
2. Verschiedene Weite der Dentinkanälchen (Alter des Patienten)
3. Zustand der Zahnhartsubstanzen in den füllungsnahen Bereichen (die Eindringtiefe ist in geraden Dentinkanälchen grösser)
4. Lage der Füllung im Zahn
5. Vorhandensein, bzw. Nichtvorhandensein einer Unterfüllung
6. vitaler oder devitaler Zahn
7. Spaltbildung zwischen Füllung und Zahn und
8. von der Zusammensetzung des Amalgams

Die prozentuale Zusammensetzung der Füllungen der Amalgame ist durch die Forderung der Spezifikation Nr. 1 des National Bureau of Standards weitgehend festgelegt. In diesem Zusammenhang interessierte es, wie gross der Anteil der einzelnen Amalgambestandteile in der erhärteten und getragenen Füllung war. Überraschenderweise stellte sich bei der spektrographischen Darstellung eine fast völlige Übereinstimmung der Spektren im Ag- und Hg - Bereich heraus und nur bei einem Amalgam waren deutlich Abweichungen im Hg - Bereich festzustellen. Das ist um so erstaunlicher, als gerade der Quecksilbergehalt erfahrungsgemäss die grössten Variations-

möglichkeiten bietet, auch bei Verwendung der heute zur Verfügung stehenden Anmischgeräte.

Um die Gewissheit zu haben, dass das Amalgam bei der Entkalkung keiner Auflösung durch die Ameisensäure unterliegt, und somit falsche Ergebnisse zustande kommen können, wurden einige Amalgamproben gemörsert und jeweils mit 50 ml 85 %-iger Ameisensäure übergossen und 24 Stunden unter Rückfluss gekocht.
Sodann wurden 10 ml der Lösung vom Amalgam abfiltriert, zur Trockne eingedampft, der Rückstand in verdünnte Salzsäure aufgenommen und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Es zeigte sich jedoch kein Niederschlag. Auch beim Versetzen der Lösung mit verdünnter Salzsäure war kein Niederschlag von Silberchlorid zu erkennen.

Daraus kann man folgern, dass durch den beschriebenen Entkalkungsprozess kein Einfluss auf den Elementgehalt im Restzahn erfolgte.

Wenn nun H e u s e r (3) in seiner Arbeit von 1933 behauptet, dass keine Ablagerungen von Metallteilchen in das Zahnhartgewebe stattfinden, so ist das wohl auf die Unzulänglichkeit seiner Untersuchungsmethoden zurückzuführen, indem er die Zahnschliffe amalgamgefüllter Zähne mikroskopisch beurteilen wollte.

Auch die 1949 gemachte Feststellung von K r a u s (5), dass alle Amalgambestandteile "im Verhältnis ihrer Legierung" diffundieren, entspricht zwar den Ermittlungen S c h w a r z e s (9), der 1951 durch spektralanalytische Untersuchungen zu ähnlichen Ergebnissen kam, jedoch nicht den in dieser Arbeit ermittelten Ergebnissen.

W e n d e b o r n (16) hat bereits 1934 durch funkenspektrographische Darstellungen bewiesen, dass alle Amalgambe-

standteile diffundieren, besonders stark jedoch das Zinn. Dies entspricht völlig den in dieser Arbeit ermittelten Ergebnissen und spektrographischen Darstellungen.

Leider konnte aufgrund der angestellten Untersuchungen kein Beweis für die Verfärbung amalgamgefüllter Zähne erbracht werden. Nachgewiesen werden konnten jedoch die Hauptbestandteile (Ag, Hg, Sn) des Amalgams in der Zahnhartsubstanz amalgamgefüllter Zähne.
Während die massiven Metalle (z.B. Silber) glänzen, sind sie im feinverteilten Zustand tiefschwarz. Daher ist es denkbar, dass die grau-schwarze Verfärbung der Zahnhartsubstanz durch Diffusion von Metallatomen der einzelnen Komponenten des Amalgams zustande kommt.

VI.

Zusammenfassung

Nach Vorversuchen wurden 12 amalgamgefüllte, vitale Zähne verschiedenen Alters, sowie zwei ungefüllte Zähne in der üblichen Weise entkalkt. Proben der Amalgamfüllungen sind im Berliner Hahn-Meitner-Institut, Berlin-Wannsee, jeweils eine Stunde bei einem festgelegten Neutronenfluss, die Zähne mit entfernter Füllung zwecks Erzielung einer höheren Nachweisempfindlichkeit 20 Stunden, aktiviert worden.

Überraschenderweise stellte es sich heraus, dass die Spektren der Amalgame nahezu völlig übereinstimmten und dass der prozentuale Anteil von Ag und Hg bemerkenswert konstant war, trotz verschiedener Liegedauer im Munde und der unterschiedlichen Zusammensetzung der Feilung während der letzten 40 Jahre.
Durch Vergleich einer Amalgamprobe einer getragenen Füllung mit einem "künstlichen Amalgam" konnte errechnet werden, dass eine im Munde gelegene Amalgamfüllung in ihren Hauptbestandteilen aus ca. 33 % Ag, 47 % Hg und 20 % Sn besteht.

Im Gegensatz zu der Übereinstimmung der Amalgamspektren stehen die unterschiedlichen Spektren der Zahnhartsubstanzen, wobei die besonders starke Diffusion von Sn zu bemerken war. Je stärker die Diffusion von Sn war, um so geringer war das Verhältnis Ag:Hg im Vergleich zu den Füllungen. In fast allen Zähnen fand sich Zn 65, was zum weitaus grössten Teil aus der Phosphatzement-Unterfüllung stammen muss, da es im Amalgam nur zu ca. 2 % enthalten ist und im Spektrum der Amalgame überhaupt nicht in Erscheinung tritt. Erst in den Spektren der Zahnhartsubstanzenist eine geringe bis sehr starke Aktivität von Zn 65 nachzuweisen. Bei einigen Zähnen war die Zn 65 - Aktivität so stark, dass die

Amalgam-Reste überdeckt wurden, so dass eine weitere Berechnung nicht möglich war.

Die Ausmessungen erfolgten in der Mess-Stelle der Freien Universität Berlin mit Hilfe zweier 2 Na J (Tl)-Kristalle als Detektoren.
Da ein XY-Schreiber (Autograph) zur Verfügung stand, ergab sich die Möglichkeit, die auftretenden Impulse graphisch aufzuzeichnen.

Um die Diffusion optisch sichtbar werden zu lassen, wurden von drei Zähnen Schliffe hergestellt und Autoradiographien angefertigt.

Résumé:

Alle Amalgambestandteile diffundieren in den Zahn, besonders stark das Zinn.

VII.

Literaturverzeichnis - aus der Zahnheilkunde

1. Applebaum, E.:

Lymph channels in dentine and enamel stained by amalgam
Journ. of Dent., Res., Jg. 9., S. 487, (1929)

2. Böning - Keibel, I.:

Die Quecksilberabgabe aus Amalgamfüllungen
Dtsch. zahnärztl. Zschr., Jg. 16., S. 864, (1961)

3. Heuser, F.:

Das Verhalten des Zahnbeins unter Füllungen
Vjschr. Zahnhk. Berlin, Jg. 49., S. 283, (1933)

4. Jander, G. und Spandau, H.:

Kurzes Lehrbuch der anorganischen und allgemeinen Chemie
Springer Verlag 1952

5. Kraus, G.:

Diffusion von Amalgam im Dentin
Med. Diss. München 1949

6. Loebich, O., in Eichner, K.:

Über Amalgame
Leitfaden zahnärztlicher Werkstoffe und ihrer Verarbeitung, S. 271
Berlinische Verlagsgesellsch. G.m.b.H. 1960

7. Roeder, D.:

Grundversuche zur Frage der Vitalität des Zahnschmelzes
Zahnärztl. Rdsch., Berlin, Jg. 14., S. 209, (1947)

8. Röse, C.:

Über Kupferamalgam
Dtsch. Mschr. Zahnhk., Jg. 27., S. 282, (1909)

9. Schwarze, H.:

Über das Verhalten von Amalgamfüllungen im Munde
Med. Diss. München 1951

10. Uhlig, H.:

Wanderung von Amalgamteilchen durch das Dentin vitaler Zähne
Med. Diss. Leipzig 1936

11. Wagner, E.:

Analysenergebnisse von Standalloy-Stopfkörpern und von Amalgam, das beim Stopfen entfernt wurde
Degussa, Frankfurt/M. 1963

12. Wandelt, S., - Koeppe, P.:

Untersuchungen über den Verbleib des bei der Pulpadevitalisation angewandten Arsens
DZZ 1966

13. Wandelt, S., - Koeppe, P.:

Der Gehalt von Spurenelementen im Zahnzement
Veröffentlichung in Vorbereitung

14. Wannemacher, E.:

Das biologische Verhalten des Schmelzes unter Berücksichtigung von experimentellen Ergebnissen mit radioaktiven Stoffen (Isotopen)
Dtsch. zahnärztl. Zschr., Jg. 4., S. 925, (1949)

15. Weikart, P.:

Leitfaden der zahnärztlichen Werkstoffkunde
München 1950

16. Wendeborn, R.:

Metallablagerungen im Zahnhartgewebe
amalgamgefüllter Zähne
Med. Diss. Leipzig 1934

17. Werner, U.:

Verteilung und Lokalisation abgewanderter
Amalgamteilchen im Zahnhartgewebe
Med. Diss. Leipzig 1935

Literaturverzeichnis - aus der Strahlenphysik

18. Crouthamel, C.E. (Ed.):

Applied Gamma-Ray Spectrometry
Pergamon Press, Oxford 1960

19. Gerthsen, Ch.:

"Physik", S. 285
Springer Verlag 1963

20. Koeppe, P.:

Die Bestimmung der Peak-Lage des energetischen
Auflösungsvermögens und der Impulsrate von
Spektren digitaler Form
Atompraxis, Jg. 10., S. 351, (1964)

21. Koeppe, P.:

Der Berliner Ganzkörperzähler
Fachz. Kerntechnik, Isotopentechnik und -Chemie
Jg. 5., S. 117, (1963)

22. The Radiochemical Manual

Part 1, Physical Data
The Radiochemical Centre, Amersham, England 1962

23. Schmeiser, K.:

Radioaktive Isotope, ihre Herstellung
und Anwendung
Springer Verlag, Berlin 1957

24. Seelmann, W. - Eggebert et al.:

Herausgeber der Nuklidkarte (2. Auflage)
Gersbach & Sohn Verlag, München

Tabelle A - Numerische Ergebnisse der Amalgam-Füllungen

Allgemein				Silber		Quecksilber	
Zahn	Gewicht (mg)	Alter d.Füllung (Jahr)	Fluss (BER)	Ag-Gewicht (mg)	Ag (%)	Hg-Gewicht (mg)	Hg (%)
1	84	8 Tg.	3,9	26	31	36	43
2	107	0,25	4,9	31	29	48	45
3	101	0,5	4,5	32	31	44	44
4	114	0,5	4,9	34	30	44	39
5	110	0,75	5,1	36	32	50	46
6	112	1	5,1	36	32	48	43
7	137	4	4,5	41	30	60	44
8	137	4,5	3,9	36	26	62	45
9	69	10	4,5	19	27	30	44
10	79	20	5,1	26	33	33	41
11	67	20	4,5	20	29	25	37
12	68	40	5,1	22	32	28	41
			Mittelwerte:		31,7%		42,7%

1 BER = 10^{11} Neutronen/cm^2/sec

Summe und Relation		
Zahn	% Ag + Hg	Hg:Ag
1	74	1,4
2	74	1,5
3	75	1,4
4	69	1,3
5	78	1,4
6	75	1,3
7	74	1,5
8	71	1,8
9	71	1,6
10	74	1,2
11	66	1,3
12	73	1,3

Tabelle B Numerische Ergebnisse über den diffundierten Elementgehalt von Zähnen mit Amalgamfüllungen

Zahn	Alter++) (Jahr)	Hg µg	Sn mg	Ag µg	Sn/Hg	Ag/Hg
1	8 Tage	1,5	0,4	1,8	250	1,2
2	0,25	120	1,5	30	12	0,3
3	0,5	700	5	1000	7	1,4
4	0,5	520	0,6	750	1	1,4
5	0,75	+)				
6	1	0,3	0,3	1	100	3
7	4	6	1	6	150	1
8	4,5	30	3	20	100	1,5
9	10	110	4	50	40	0,5
10	20	0,6	0,25	1	300	1,6
11	20	8	0,6	3,5	8	0,4
12	40	+)				
13	Zwei nicht gefüllte Zähne	0,5	0,05	0,5	-	-

+) Berechnung nicht möglich wegen zu starker Zn 65 - Aktivität.

++) der Füllung

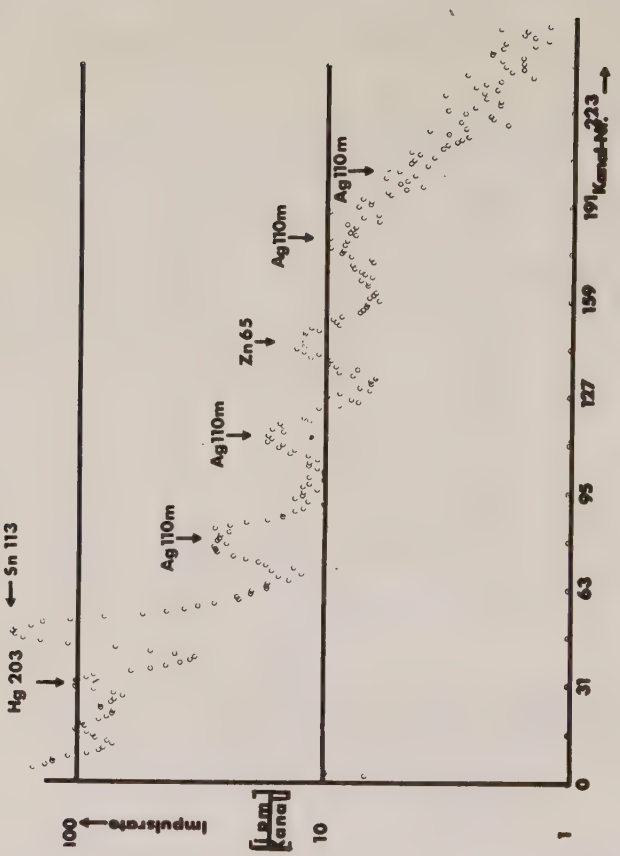

Abb. 21

Spektrographische Darstellung der Aktivität des diffundierten Elementgehaltes in der Zahnhartsubstanz von Versuchszahn Nr. 1 nach einer Liegedauer der Amalgamfüllung von 8 Tagen.

Infolge relativ grosser Einlagerung von Sn 113 und Zn 65 in der Zahnhartsubstanz treten deren peaks im Vergleich zum Spektrum des Amalgams deutlich hervor.

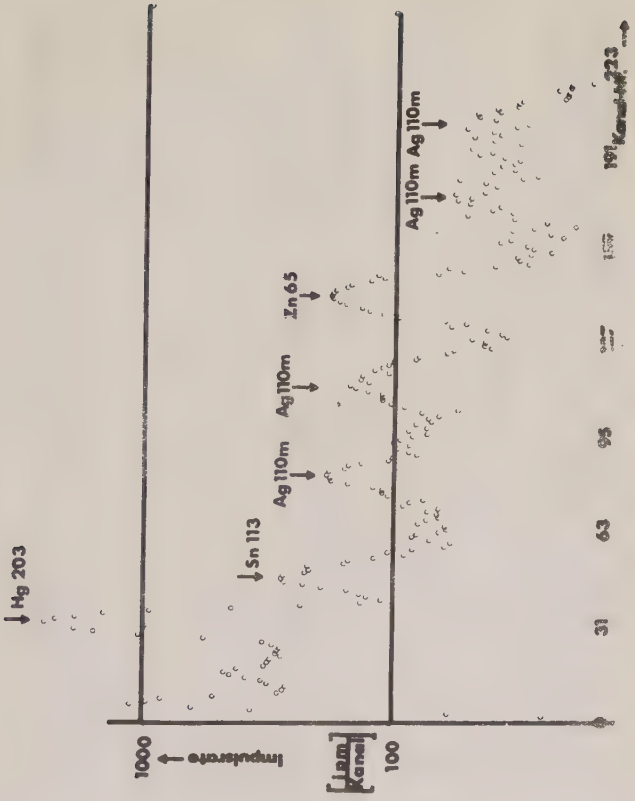

Abb. 22

Spektrographische Darstellung der Aktivität des diffundierten Elementgehaltes in der Zahnhartsubstanz von Versuchszahn Nr. 2 nach einer Liegedauer der Amalgamfüllung von 1/4 Jahr.

Infolge relativ grosser Einlagerung von Sn 113 und Zn 65 in der Zahnhartsubstanz treten deren peaks im Vergleich zum Spektrum des Amalgams deutlich hervor.

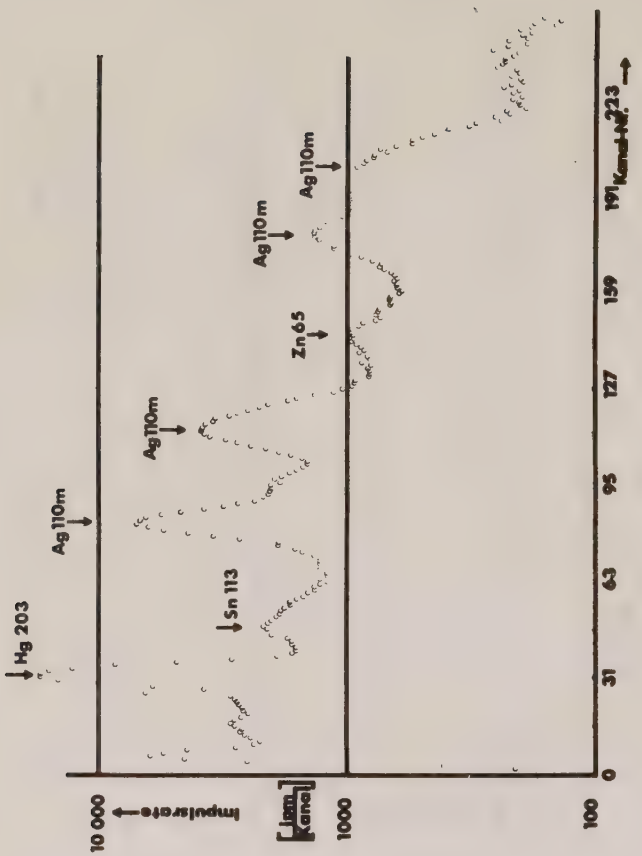

Abb. 23

Spektrographische Darstellung der Aktivität des diffundierten Elementgehaltes in der Zahnhartsubstanz von Versuchszahn Nr. 3 nach einer Liegedauer der Amalgamfüllung von 1/2 Jahr.

Dieses Spektrum entspricht etwa dem des Amalgams, allerdings ist hier der Sn 113 - peak und der Zn 65 - peak deutlich auszumachen.

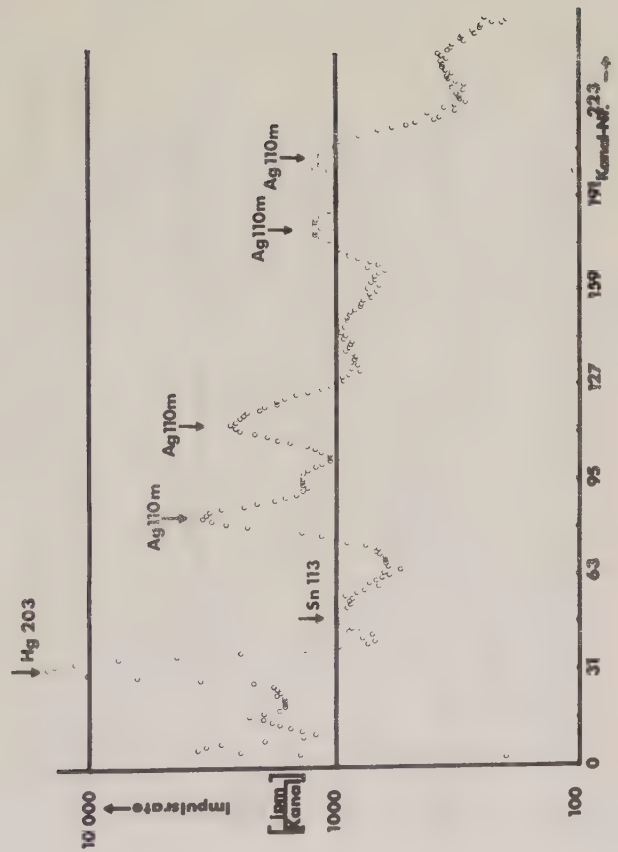

Abb. 24

Spektrographische Darstellung der Aktivität des diffundierten Elementgehaltes in der Zahnhartsubstanz von Versuchszahn Nr. 4 nach einer Liegedauer der Amalgamfüllung von 1/2 Jahr.
Dieses Spektrum entspricht etwa dem des Amalgams, allerdings ist auch hier eine Andeutung des Sn 113 - peaks und Zn 65 - peaks vorhanden.

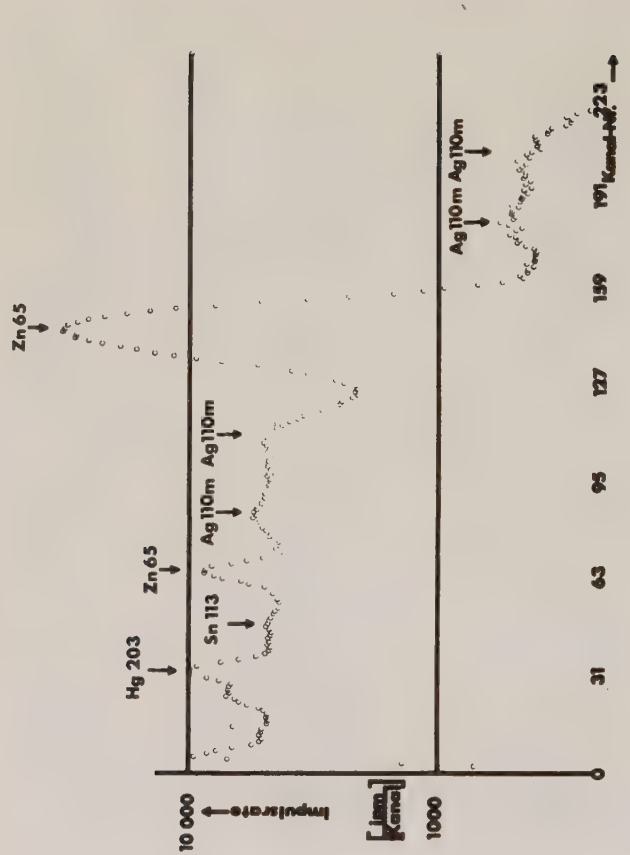

Abb. 25

Spektrographische Darstellung der Aktivität des diffundierten Elementgehaltes in der Zahnhartsubstanz von Versuchszahn Nr. 5 nach einer Liegedauer der Amalgamfüllung von 3/4 Jahr.

Die Aktivität von Zn 65 ist so stark, dass sie um Grössenordnungen jede andere überwiegt.

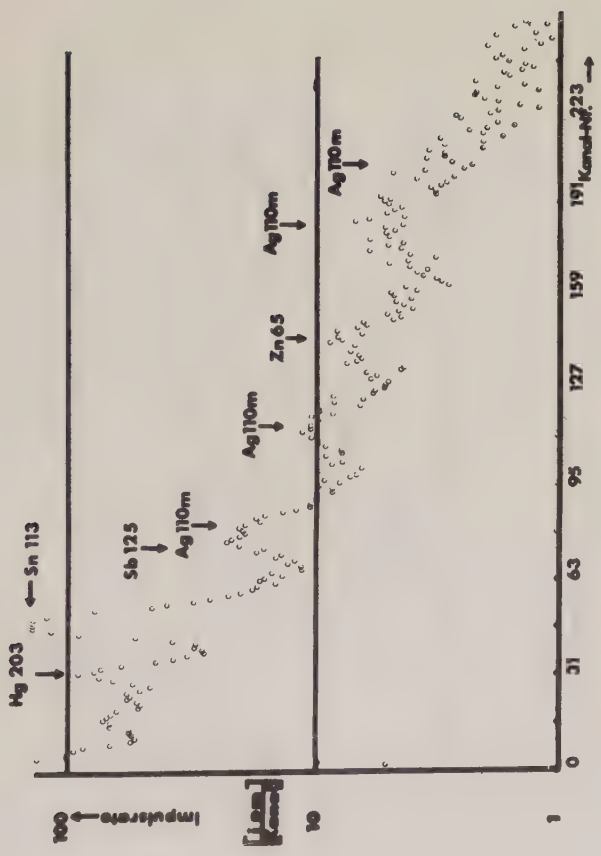

Abb. 26

Spektrographische Darstellung der Aktivität des diffundierten Elementgehaltes in der Zahnhartsubstanz von Versuchszahn Nr. 6 nach einer Liegedauer der Amalgamfüllung von 1 Jahr.

Besonders starke Aktivität von Sn 113 im Vergleich zum Spektrum des Amalgams. Das auftretende Antimon ist ein Zinn-Isotop. Es entsteht durch Zerfall von Sn 125.

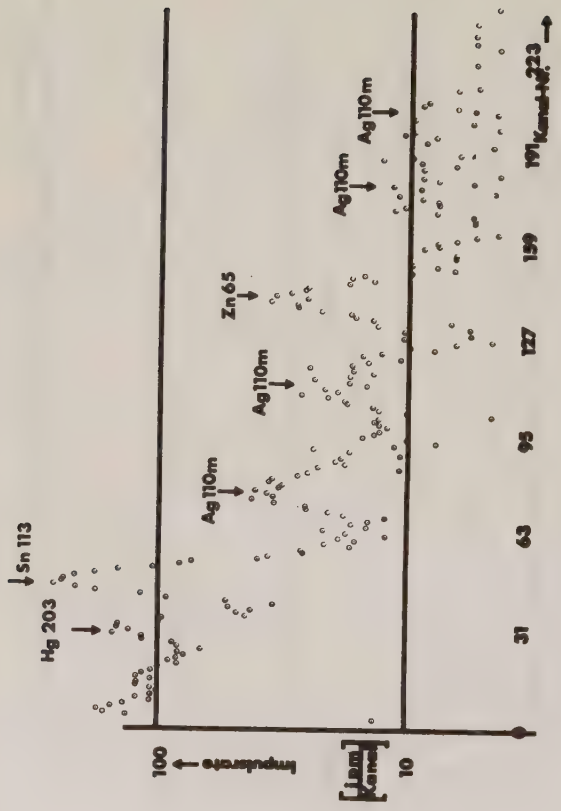

Abb. 27

Spektrographische Darstellung der Aktivität des diffundierten Elementgehaltes in der Zahnhartsubstanz von Versuchszahn Nr. 7 nach einer Liegedauer der Amalgamfüllung von 4 Jahren.

Infolge erheblicher Einlagerung von Sn 113 und Zn 65 in der Zahnhartsubstanz treten deren peaks im Vergleich zum Spektrum des Amalgams deutlich hervor.

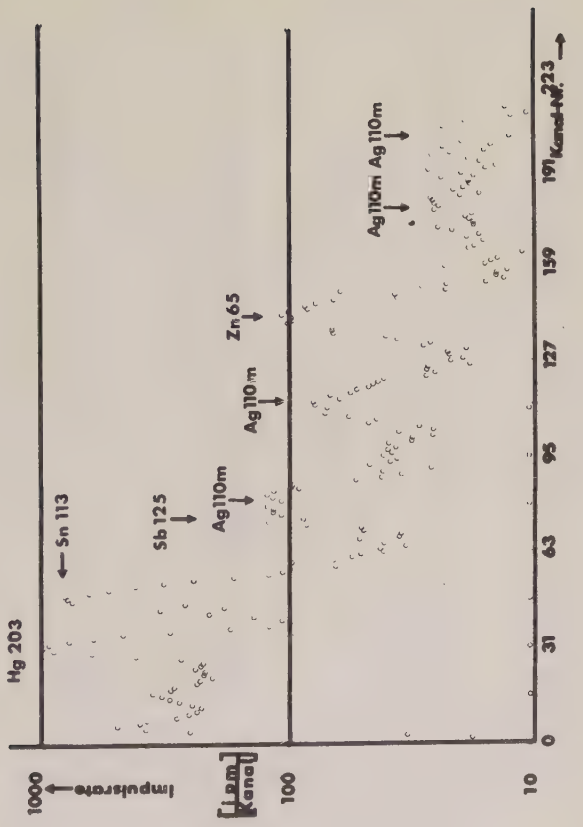

Abb. 28

Spektrographische Darstellung der Aktivität des diffundierten Elementgehaltes in der Zahnhartsubstanz von Versuchszahn Nr. 8 nach einer Liegedauer der Amalgamfüllung von 4 1/2 Jahren.
Infolge erheblicher Einlagerung von Sn 113 und Zn 65 in der Zahnhartsubstanz treten deren peaks im Vergleich zum Spektrum des Amalgams deutlich hervor. Das auftretende Antimon ist ein Zinn-Isotop. Es entsteht durch Zerfall von Sn 125.

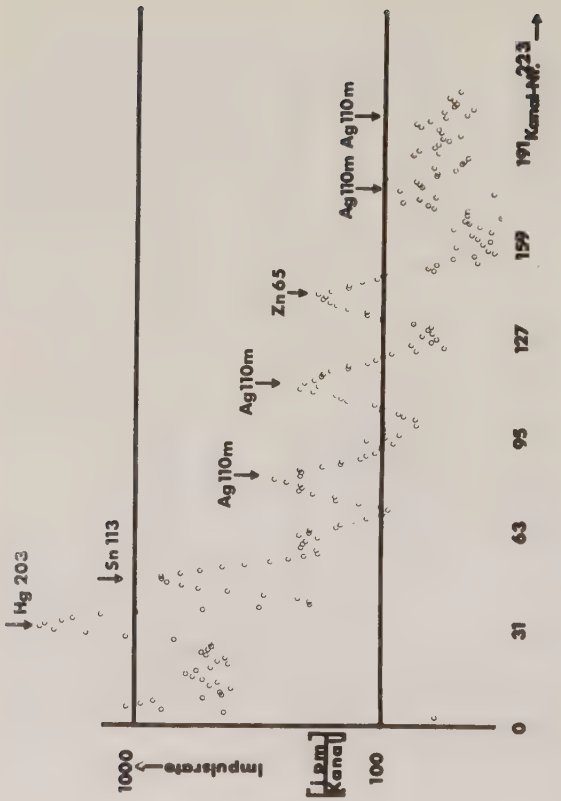

Abb. 29

Spektrographische Darstellung der Aktivität des diffundierten Elementgehaltes in der Zahnhartsubstanz von Versuchszahn Nr. 9 nach einer Liegedauer der Amalgamfüllung von 10 Jahren.

Infolge erheblicher Einlagerung von Sn 113 und Zn 65 in der Zahnhartsubstanz treten deren peaks im Vergleich zum Amalgamspektrum deutlich hervor.

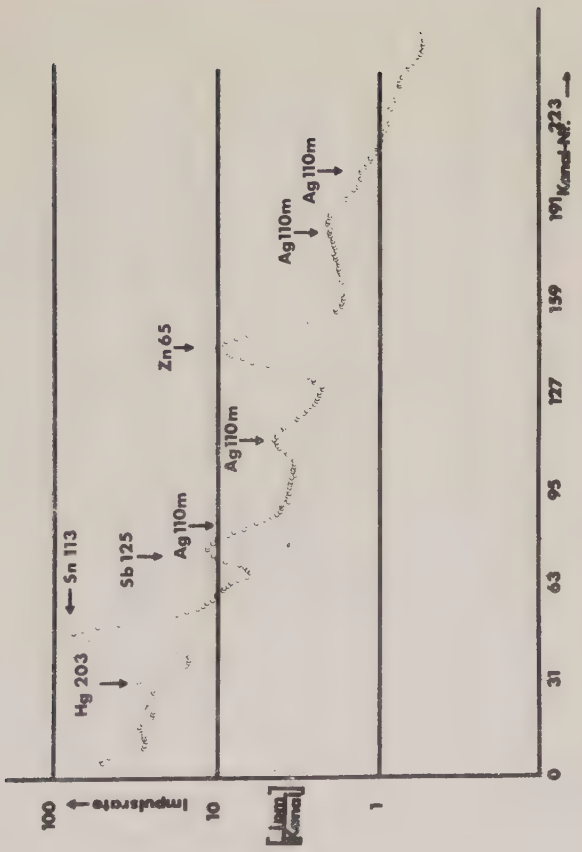

Abb. 30

Spektrographische Darstellung der Aktivität des diffundierten Elementgehaltes in der Zahnhartsubstanz von Versuchszahn Nr. 10 nach einer Liegedauer der Amalgamfüllung von 20 Jahren.
Infolge erheblicher Einlagerung von Sn 113 und Zn 65 in der Zahnhartsubstanz treten deren peaks im Vergleich zum Spektrum des Amalgams deutlich hervor. Das auftretende Antimon ist ein Zinn-Isotop. Es entsteht durch Zerfall von Sn 125.

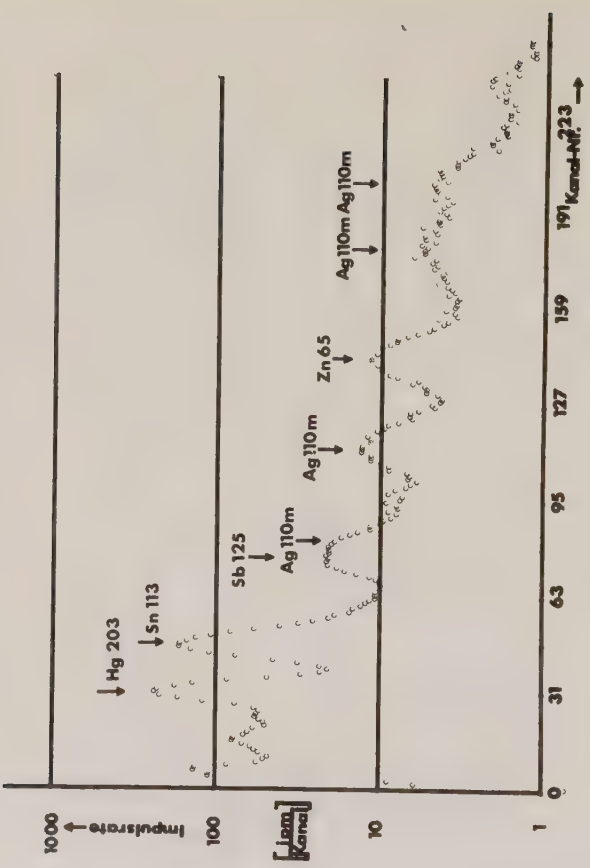

Abb. 31

Spektrographische Darstellung der Aktivität des diffundierten Elementgehaltes in der Zahnhartsubstanz von Versuchszahn Nr. 11 nach einer Liegedauer der Amalgamfüllung von 20 Jahren.

Infolge erheblicher Einlagerung von Sn 113 und Zn 65 in der Zahnhartsubstanz treten deren peaks im Vergleich zum Spektrum des Amalgams deutlich hervor. Das auftretende Antimon ist ein Zinn-Isotop. Es entsteht durch Zerfall von Sn 125.

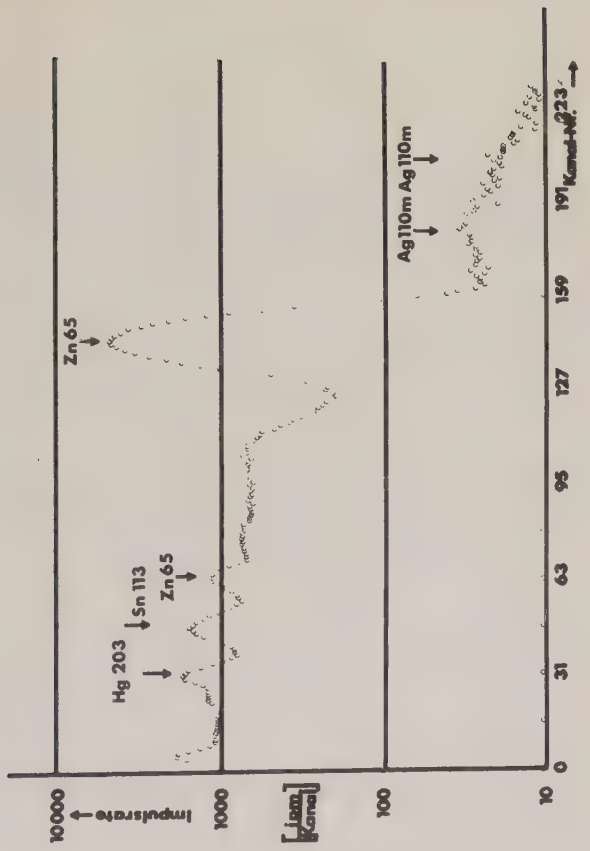

Abb. 32

Spektrographische Darstellung der Aktivität des diffundierten Elementgehaltes in der Zahnhartsubstanz von Versuchszahn Nr. 12 nach einer Liegedauer der Amalgamfüllung von 40 Jahren.
Die Aktivität von Zn 65 ist so stark, dass sie um Grössenordnungen jede andere überwiegt.

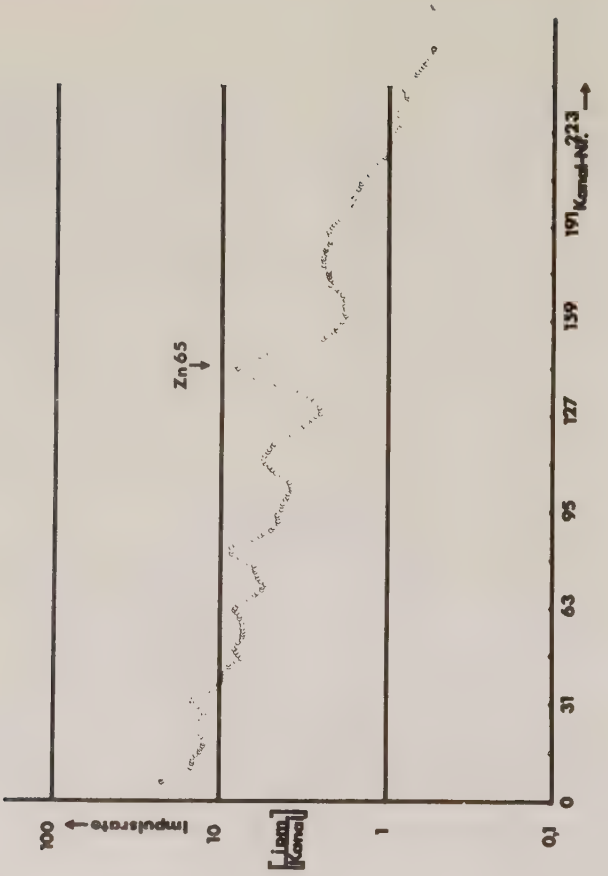

Abb. 33

Spektrographische Darstellung der Aktivität des diffundierten Elementgehaltes in der Zahnhartsubstanz zweier nicht gefüllter Zähne.
Das Zink gelangte vermutlich durch den Speichel in die Zahnhartsubstanzen.

Es ist mir ein aufrichtiges Bedürfnis, Herrn Priv. - Doz. OA Dr. Eichner für die Überlassung des Themas und die gegebenen Anregungen bei der Bearbeitung zu danken.

Nicht zuletzt danke ich Herrn Prof. Dr. Oeser für die Gastfreundschaft, die ich in seinem Institut wahrnehmen konnte.

Besonderen Dank möchte ich Herrn Dr. Ing. Koeppe aussprechen für die wertvollen Hinweise und das grosse Interesse, das er meiner Arbeit stets entgegengebracht hat.

Besten Dank auch Fräulein Zehrling von der Mess-Stelle der Freien Universität Berlin für ihre stete Hilfsbereitschaft.

Die Messungen im Universitäts-Strahleninstitut wurden mit Einrichtungen durchgeführt, die durch Spenden des Bundesministeriums für wissenschaftliche Forschung erworben werden konnten.

Lebenslauf

Am 2. Januar 1936 wurde ich in Dresden geboren.

Nach 8 Jahren Volksschule in Dresden besuchte ich die Internatsschule des Dresdner Kreuzchors, in der ich 1956 das Reifezeugnis erwarb.

Danach ging ich nach Westberlin, wo ich an dem Lehrgang für Ostabiturienten am Goethe-Gymnasium in Berlin-Wilmersdorf teilnahm und im Juli 1957 die "Ergänzungsprüfung" zum Reifezeugnis bestand.

Im November 1957 wurde ich zum Studium der Zahnmedizin an der Freien Universität zugelassen. Hier legte ich im August 1960 das Physikum ab und beendete im August 1963 mein Studium mit dem zahnärztlichen Staatsexamen.